

**Isaac Asencio Cegarra**

**REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA  
DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO  
EMPLEANDO ZEOLITAS  
INTERCAMBIADAS COMO  
CATALIZADOR**

I.S.B.N. Ediciones de la UCLM  
978-84-8427-607-4



Ediciones de la Universidad  
de Castilla-La Mancha

Cuenca, 2008



**UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE ÓXIDOS DE  
NITRÓGENO EMPLEANDO ZEOLITAS INTERCAMBIADAS  
COMO CATALIZADOR**

**TESIS DOCTORAL**

**ISAAC ASECIO CEGARRA**

**CIUDAD REAL, 2002**

ANTONIO DE LUCAS MARTÍNEZ, CATEDRÁTICO DE UNIVERSIDAD Y JOSÉ LUIS VALVERDE PALOMINO, PROFESOR TITULAR DE UNIVERSIDAD, DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS DE LA UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA,

CERTIFICAN: que el presente trabajo de investigación titulado “*REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EMPLEANDO ZEOLITAS INTERCAMBIADAS COMO CATALIZADOR*”, constituye la memoria que presenta el licenciado Isaac Asencio Cegarra para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas y que ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla-La Mancha bajo nuestra dirección.

Para que conste, firmamos el presente en Ciudad Real a 21 de mayo de 2002.

Antonio de Lucas Martínez

José Luis Valverde Palomino

*La presente investigación se ha llevado a cabo en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Castilla - La Mancha, bajo la dirección de los doctores Antonio de Lucas Martínez y José Luis Valverde Palomino, a quienes expreso mi más sincero agradecimiento por su constante ayuda y estímulos en la realización de este trabajo; a pesar de las dificultades entre todos lo hemos sacado adelante.*

*Quiero agradecer la financiación de esta investigación a la Comunidad Europea a través del proyecto “Catalytic Abatement of  $N_2O$  and  $NO_x$  from combustion power plants (CADENOC)”, contrato nº ENK5-CT-1999-00001. Conste especialmente mi agradecimiento a los investigadores del CERTH/CPERI de Grecia por la realización de los experimentos en presencia de  $SO_2$  presentados en esta memoria.*

*Quisiera agradecer a tantas personas la ayuda que me han dado a lo largo de su vida, tanto durante la realización de la tesis como antes y espero que después, que sería imposible nombrarlos a todos. Entre ellas me gustaría destacar:*

- *A todos los compañeros de laboratorio, de mesa en el comedor y piso durante tanto tiempo, que por olvido u omisión no voy a nombrar personalmente a continuación:*
  - *A Julián Gómez, fundador de la división informática y un excelente amigo.*
  - *A Fernando Dorado, mi mentor científico y “científico”, que fue el primero en mostrarme el deleite de la investigación.*
  - *A “Mamá Paula”, por cuidar de todas nosotras y aguantarnos las “borriquerías” durante tanto tiempo.*
  - *Al resto de compañeros de laboratorio durante todo este período de mi vida, en orden “cronológico” para que no se ofenda nadie: Antonio Durán, Luis, PPV, Tito Isna, M<sup>a</sup> Jesús, Alicia y los tres anteriores, que tan bien me acogieron a mi llegada, a pesar de los problemillas iniciales; Justo, Carmen Belén, Teresita, Manolo el Colombiano, Mario, Jesús, Paco Chus, Rubí, Marcela, Miguelito, Amaya, Chus, Rafa, Agustín, Carolina, Marina, Fabiola, Cristina, Juan*

*Andrés y todos aquellos que por un motivo u otro ya no se encuentran aquí.*

- *A los profesores del Departamento de Ingeniería Química, por extensión a los profesores de la Facultad de Ciencias Químicas y más extensamente todavía, a todos los que he tenido en mi vida.*
- *Al personal de administración y servicios, gestores y oficiales de laboratorio, por estar ahí cuando se les necesita. Quiero un especial recuerdo para Arcadio, por ser como es y a pesar que siempre me pone al final de su lista de prioridades diarias (es broma), ha sido uno de los que más me ha enseñado de muy diversos temas en los últimos años. No se si te hará llorar esta dedicatoria, pero aquí queda.*
- *Al grupo del Profesor Lercher, en especial a Sergio Maisuls, por su calurosa acogida en el frío otoño de 1998, durante mi estancia en el KPM Group de la Universidad de Twente, Holanda.*
- *A mi familia y amigos, porque cuando todos fallan ellos siempre están ahí para apoyarte.*
- *Y como diría el otro, hemos dejado lo mejor para el final. A Mamen, por su cariño, porque para compartir los malos momentos hay que querer de verdad*

*Y a todos los que, de algún modo, han contribuido a la realización de este trabajo.*

*Recibáis tanto bien como el que habéis dado. De corazón, gracias.*

*Ciudad Real, Mayo de 2002*

*Si quieres aprender, estudia;*

*si quieres aprender más, enseña.*

*A mi familia.*

*A Mamen.*

*A mis amigos.*

*Y a todo aquel que me ha ayudado  
a lo largo de su vida, de un modo u otro.*

*Gracias.*

## ÍNDICE.

<b>1.</b>	<b>RESUMEN.....</b>	<b>19</b>
<b>2.</b>	<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>27</b>
2.1.	GENERALIDADES.....	29
2.1.1.	Efectos a escala global. El efecto invernadero.....	31
2.1.2.	Efectos a escala regional. La lluvia ácida.....	33
2.1.3.	Efectos a escala local. Contaminación urbana.....	36
2.2.	LEGISLACIÓN VIGENTE EN MATERIA MEDIOAMBIENTAL. ....	38
2.3.	LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO.....	41
2.3.1.	Problemática de los óxidos de nitrógeno.....	45
2.3.2.	Ejemplos de procesos de combustión con formación de óxidos de nitrógeno.....	47
2.4.	TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA ELIMINACIÓN DE NO <sub>x</sub> .....	50
2.4.1.	Técnicas primarias.....	52
2.4.2.	Técnicas secundarias.....	54
2.5.	CATALIZADORES PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NO <sub>x</sub> BASADOS EN ZEOLITAS.....	59
2.5.1.	Función ácida.....	61
2.5.2.	Función metálica.....	67
2.6.	OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN. .	68
<b>3.</b>	<b>INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.....</b>	<b>71</b>
3.1.	REACTOR DE SÍNTESIS DE ZEOLITA ZSM-5.....	73



3.2.	INSTALACIÓN PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA.	75
3.2.1.	Sistema de alimentación.	75
3.2.2.	Sistema de reacción.	75
3.2.3.	Sistema de recogida y análisis de los productos.	77
4.	MATERIALES Y PROCEDIMIENTO.	79
4.1.	PRODUCTOS EMPLEADOS.	81
4.1.1.	Gases.	81
4.1.2.	Gases licuados.	82
4.1.3.	Zeolitas.	82
4.1.4.	Productos químicos.	82
4.2.	PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.	84
4.2.1.	Síntesis de la zeolita ZSM-5.	84
4.2.2.	Incorporación de funciones: ácida y metálica.	84
4.2.3.	Catalizador base.	87
4.3.	CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES.	87
4.3.1.	Relación Si/Al y contenido metálico.	87
4.3.2.	Cristalinidad de las zeolitas.	88
4.3.3.	Propiedades ácidas.	89
4.3.4.	Grado de reducción.	91
4.4.	PROCEDIMIENTO.	92
4.4.1.	Variables de operación.	92

---

4.4.2.	Activación del catalizador.....	94
4.4.3.	Reacción de reducción catalítica selectiva.....	94
5.	<b>RESULTADOS EXPERIMENTALES.</b> .....	95
5.1.	<b>EXPERIMENTOS PREVIOS.</b> .....	101
5.1.1.	Repetibilidad de los resultados.....	101
5.1.2.	Experimentos con Na-MOR y Na-ZSM-5. ....	101
5.1.3.	Influencia de las etapas de transferencia de materia externa. ....	101
5.1.4.	Influencia del tipo de catión presente inicialmente en la estructura de la zeolita.....	101
5.2.	<b>SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.</b> .....	102
5.2.1.	Influencia del contenido en cobre. ....	102
5.2.2.	Influencia del contenido en cobalto. ....	102
5.2.3.	Influencia del contenido en níquel. ....	102
5.2.4.	Influencia del contenido en manganeso.....	102
5.2.5.	Influencia del contenido en hierro. ....	103
5.3.	<b>INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE COCATIONES.</b> .....	103
5.4.	<b>ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES.</b> .....	103
5.4.1.	Actividad catalítica en presencia de agua. ....	103
5.4.2.	Actividad catalítica en presencia de agua y SO <sub>2</sub> .....	103
5.5.	<b>ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO N<sub>2</sub>O Y MEZCLAS DE NO Y N<sub>2</sub>O.</b> .....	104
5.5.1.	Actividad catalítica empleando N <sub>2</sub> O.....	104

5.5.2.	Actividad catalítica empleando mezclas de NO + N <sub>2</sub> O.	104
<b>6.</b>	<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS.</b>	<b>155</b>
<b>6.1.</b>	<b>EXPERIMENTOS PREVIOS.</b>	<b>158</b>
6.1.1.	Repetibilidad de los resultados.	158
6.1.2.	Experimentos con Na-MOR y Na-ZSM-5.	159
6.1.3.	Influencia de la etapa de transferencia de materia externa.	160
6.1.4.	Influencia del tipo de catión presente inicialmente en la estructura de la zeolita.	160
<b>6.2.</b>	<b>SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.</b>	<b>161</b>
6.2.1.	Influencia del contenido en cobre.	161
6.2.2.	Influencia del contenido en cobalto.	174
6.2.3.	Influencia del contenido en níquel.	185
6.2.4.	Influencia del contenido en manganeso.	191
6.2.5.	Influencia del contenido en hierro.	198
6.2.6.	Selección de catalizadores base.	205
<b>6.3.</b>	<b>INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE COCATIONES.</b>	<b>210</b>
<b>6.4.</b>	<b>ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES.</b>	<b>219</b>
6.4.1.	Actividad catalítica en presencia de vapor de agua.	219
6.4.2.	Actividad catalítica en presencia de vapor de agua y SO <sub>2</sub> .	221
<b>6.5.</b>	<b>ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO N<sub>2</sub>O Y MEZCLAS DE NO Y N<sub>2</sub>O.</b>	<b>224</b>
6.5.1.	Actividad catalítica empleando N <sub>2</sub> O.	224

---

6.5.2.	Actividad catalítica empleando mezclas de NO y N <sub>2</sub> O.....	225
6.6.	ESTADO ACTUAL DE LA INVESTIGACIÓN EN LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EMPLEANDO HIDROCARBUROS COMO AGENTES REDUCTORES.....	229
7.	CONCLUSIONES.....	233
7.1.	CONCLUSIONES.....	235
8.	RECOMENDACIONES.....	241
8.1.	RECOMENDACIONES.....	243
9.	APÉNDICE.....	245
9.1.	MÉTODO DE ANÁLISIS.....	247
9.1.1.	Quimiluminiscencia.....	247
9.1.2.	Cromatografía de gases. ....	248
9.2.	CÁLCULOS. ....	249
9.2.1.	Cálculo de la conversión, selectividad y rendimiento de NO y N <sub>2</sub> O y sus productos. ....	250
9.2.2.	Cálculo de la conversión de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> y sus productos.....	252
9.2.3.	Cálculo de un experimento completo.....	253
10.	BIBLIOGRAFÍA.....	257
11.	NOMENCLATURA Y DEFINICIONES. ....	273
11.1.	NOMENCLATURA. ....	275
11.2.	DEFINICIONES.....	277
12.	PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	279
12.1.	PUBLICACIONES.....	281
12.2.	CONGRESOS.....	282

<b>13.   ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS.....</b>	<b>285</b>
<b>13.1.   ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	<b>287</b>
<b>13.2.   ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>292</b>

## **1. RESUMEN.**

---

La investigación motivo del presente trabajo forma parte de un amplio programa de investigación, sobre *reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno*, que actualmente se está desarrollando en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla La Mancha.

Entre los principales contaminantes del aire destacan los óxidos de nitrógeno, por representar un grave riesgo para la salud y ser extremadamente nocivos para el medio ambiente. Desde este punto de vista contribuyen a la lluvia ácida, al efecto invernadero, a la eliminación de la capa de ozono estratosférico y a la formación del

denominado smog fotoquímico. La principal fuente antropogénica de estos óxidos está en la combustión de combustibles fósiles y de biomasa, en la fabricación de los ácidos nítrico y sulfúrico y en diversos procesos industriales de nitrificación.

Las técnicas empleadas actualmente en el control de las emisiones de  $\text{NO}_x$  pueden clasificarse en *primarias*, implicadas directamente en el proceso de combustión y *secundarias*, basadas en el control de los gases efluentes de los sistemas de combustión. Entre estas últimas cabe destacar las basadas en la reducción catalítica selectiva (SCR), empleando amoníaco o hidrocarburos como agentes reductores. De estos agentes, el más utilizado es el amoníaco, a pesar de sus claras desventajas frente al empleo de hidrocarburos.

Desde el descubrimiento en 1986 de las propiedades catalíticas de las zeolitas intercambiadas con cobre en la descomposición de óxidos de nitrógeno empleando hidrocarburos como reductores en presencia de oxígeno, un elevado número de trabajos publicados ha mostrado el alto interés de este tema de investigación y la necesidad de profundizar en el mismo. Entre las zeolitas más empleadas destacan la ZSM-5, la mordenita y la beta, debido a la adecuada coordinación de los cationes en sus estructuras de poros y disposición de canales de las mismas y a la facilidad de difusión de los reaccionantes a través de dichas estructuras.

Por otro lado, nuestro grupo de investigación posee una amplia experiencia, de más de doce años, en la síntesis de zeolitas y su aplicación en catálisis, constituyendo ésta una de las principales capacidades para la innovación tecnológica de nuestro Departamento. Por todo ello, aprovechando esta experiencia, se ha planteado una investigación encaminada a la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno empleando zeolitas intercambiadas como catalizador, centrándose el programa de investigación en los siguientes objetivos:

- Diseño, montaje y puesta a punto de una instalación experimental a escala de laboratorio en la que obtener datos reproducibles y precisos.
- Desarrollo y puesta a punto de las técnicas analíticas necesarias para la caracterización de catalizadores preparados e identificación cualitativa y cuantitativa de los productos de reacción obtenidos.



- Preparar catalizadores basados en las zeolitas mordenita y ZSM-5, modificados adecuadamente con componentes activos (Cu, Co, Ni, Mn, Fe), para la reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  empleando propeno como agente reductor.
- Estudiar la incorporación de cocationes metálicos a los catalizadores seleccionados ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ), con objeto de incrementar su resistencia a la desactivación en presencia de vapor de agua y de  $\text{SO}_2$ .
- Comprobar la eficacia de los catalizadores preparados en la reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$ , a partir de diversas fuentes de óxidos de nitrógeno.

En primer lugar, se seleccionó un catalizador base tomando como referencia las zeolitas mordenita y ZSM-5, ya utilizadas en anteriores investigaciones en nuestros laboratorios, a las que se incorporó mediante intercambio iónico distintos metales activos (cobre, cobalto, níquel, manganeso y hierro). Se estudió el efecto de la forma inicial de la zeolita ( $\text{Na}^+$  o  $\text{H}^+$ ) y del grado y la temperatura de intercambio sobre la actividad catalítica del material ensayado.

Se observó que se obtenían catalizadores con mayor actividad catalítica empleando zeolitas basadas en formas sódicas que en formas ácidas, medida dicha actividad como rendimiento de NO a  $\text{N}_2$ , por lo que en esta primera parte de la investigación se utilizaron zeolitas en forma sódica.

En el caso de emplear cobre con zeolitas en forma sódica, como metal activo, se comprobó que un aumento de la temperatura de intercambio iónico conducía a un incremento del contenido metálico en los catalizadores y, como consecuencia de ello, a un aumento del rendimiento obtenido. Tras someter a los catalizadores a un segundo intercambio iónico se producía, en todos los casos, una pérdida de rendimiento, respecto al máximo alcanzado con el correspondiente catalizador intercambiado una sola vez.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que en el caso de utilizar como metal activo cobalto en zeolitas en forma sódica, se obtienen catalizadores muy

activos con un único intercambio iónico. Al someter éstos a un segundo intercambio se observa una disminución de rendimiento como consecuencia de una pérdida de cristalinidad de las zeolitas.

Cuando se utilizó níquel como metal activo con zeolitas en la forma sódica se obtuvieron catalizadores menos activos que con cobalto. Al someter este catalizador a un segundo intercambio iónico se obtuvo una disminución de la temperatura del máximo de rendimiento al aumentar el contenido metálico y no se detectó, en este caso, pérdida de cristalinidad, por lo que en este caso se supera al correspondiente catalizador de cobalto.

Los catalizadores basados en manganeso y hierro con zeolitas sódicas resultaron menos activos que los anteriormente comentados.

A la vista de estos resultados se seleccionó la zeolita mordenita en forma sódica por conducir a catalizadores más activos que los basados en la zeolita ZSM-5. Como metales activos se seleccionaron el Co y el Ni alcanzándose con ellos valores de rendimiento a  $N_2$ , próximos al 80%.

Con los catalizadores seleccionados se investigó la incorporación de cationes (Ag, Ca, Pd) empleando zeolita mordenita basada tanto en la forma ácida como en la forma sódica, a fin de estudiar la resistencia a la desactivación en presencia de venenos como agua y  $SO_2$ . En todos los casos se producía una pérdida más o menos significativa de actividad catalítica con respecto a la observada en ausencia de estos venenos. La desactivación no sólo era debida a la sinterización de especies activas producida por la presencia de vapor de agua, sino a la formación de especies sulfato con los metales presentes inicialmente en el catalizador, inactivas catalíticamente. Los catalizadores más activos y resistentes fueron los que empleaban cationes y entre ellos los denominados como **H-Ag130-Co130-MOR** y **H-Ag130-Ni130-MOR**. Estos catalizadores tras su utilización en presencia de vapor de agua y regenerados posteriormente en flujo de helio recuperan un 80% de su actividad inicial medida en valores de rendimiento.

Un posterior estudio con estos dos catalizadores empleando  $N_2O$  y mezclas de  $NO$  y  $N_2O$  en el alimento, puso de manifiesto que los máximos de rendimiento de reducción de estas dos especies a  $N_2$  coincidían en la misma temperatura, lo que posibilita la eliminación simultánea de los óxidos de nitrógeno, en las mismas condiciones de operación.

Finalmente basándonos en los resultados alcanzados en esta investigación se seleccionó, desde el punto de vista de actividad catalítica y resistencia a la desactivación por vapor de agua y  $SO_2$ , el catalizador **H-Ag130-Co130-MOR** constituido por la zeolita mordenita en forma ácida, cobalto como metal activo (2,6% en peso) y plata como cocatión (1,4% en peso). Las temperaturas de calcinación y activación fueron de 550 °C y 500°C, respectivamente. Los tiempos de calcinación y activación fueron de 4 h. y 1 h., respectivamente.

Con este catalizador se alcanza una reducción de  $N_2O$  a  $N_2$  del 88,2% cuando se alimenta puro y un 78,9% cuando está en mezcla con  $NO$  con razón molar 1:2. Asimismo en el caso del  $NO$  se alcanza un rendimiento del 71,8% cuando se alimenta prácticamente puro (acompañado de un 2,5% de  $NO_2$ ) y un 73,6% cuando está en mezcla con  $N_2O$  con razón molar 2:1.



## **2. INTRODUCCIÓN.**

---



## **2.1. GENERALIDADES.**

Durante los últimos años la protección del medio ambiente ha constituido, y está constituyendo, una prioridad ineludible de la sociedad, particularmente en los países más avanzados. Esta creciente preocupación se ha traducido en nuevas costumbres, productos y procesos tecnológicos y en políticas ambientales que se apoyan en legislaciones cada vez más restrictivas.

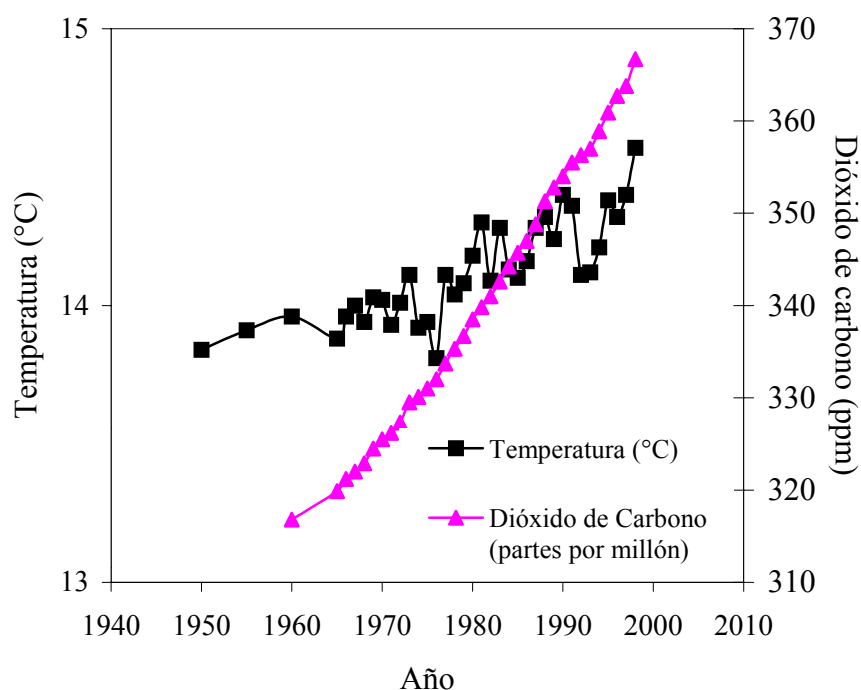
Es conocido que uno de los sistemas más susceptibles de sufrir contaminación es el aire, lo que en realidad no es un fenómeno nuevo, ya que el

humo liberado por el fuego, las chimeneas o los olores que provienen de desechos domésticos, han sido una característica de los hábitats del hombre desde que éste se agrupó en comunidades. Ya Séneca, en el año 61 de nuestra era, escribió: “*Apenas me alejé de Roma, del mal olor del humo de las chimeneas, que cuando las atizaban hacían salir vapores pestilentes y el hollín que contenían, apenas salí de Roma me sentí mucho mejor*”. Las formas tradicionales de contaminación del aire se vieron drásticamente modificadas en el siglo XIX, fruto de la revolución industrial. Este cambio no sólo provocó un aumento en el volumen de los efluentes contaminantes sino que dio lugar a la aparición en estos de nuevas sustancias nocivas para el medioambiente. En conjunto, la mayor parte de los problemas de contaminación del aire son en la actualidad resultado de las actividades industriales y de los medios de transporte, es decir, consecuencia directa del uso de la energía (Straus y Mainwaring, 1990). De acuerdo con el profesor Mario J. Molina, Premio Nobel de Química 1995, es preciso explorar nuevas fuentes de energía, renovables y seguras. En este sentido se comparte la idea de que no se debe renunciar al progreso, sino que la clave del futuro está en hacer un uso racional de los recursos naturales conocidos y buscar otros nuevos que, “*protegiendo la naturaleza, nos permita legar a las próximas generaciones, no sólo un planeta más habitable, sino un planeta mejor*” (De Lucas, 1999). Es de vital importancia tomar en cuenta esta consideración ya que en la actualidad se superan los seis mil millones de habitantes en nuestro planeta, y se estima que para el 2030, esta cifra podría aumentar a más de 10.000 millones.

El principal problema medioambiental derivado de la producción de energía está relacionado con el cambio climático. Sin duda, el efecto del cambio climático más perceptible y preocupante hoy, a nivel social, es la elevación de la temperatura terrestre, efecto en el que la energía puede tener un papel predominante, siendo esta elevación provocada por el efecto invernadero.

En la Figura 2.1 se muestran las evoluciones de la temperatura media global y del dióxido de carbono en la Tierra, en los últimos 50 años. Se puede observar como el aumento en las emisiones de dióxido de carbono, motivado principalmente por fuentes antropogénicas, ha propiciado un incremento de la temperatura global del planeta.





**Figura 2.1. Temperatura media global y concentraciones de dióxido de carbono.**  
(Nieto, J., 2000)

Los principales efectos de la contaminación atmosférica considerados en función de su extensión geográfica (*De Lucas, 1999*) son:

- El efecto invernadero, que abarca prácticamente a todo el planeta.
- La lluvia ácida, con una implicación a nivel regional.
- La contaminación urbana, puntual y muy localizada.

En los siguientes apartados se comentan los aspectos más destacados de estos efectos.

### **2.1.1. Efectos a escala global. El efecto invernadero.**

El efecto invernadero es un fenómeno atmosférico natural que permite mantener la temperatura del planeta al retener parte de la energía proveniente del Sol. El químico sueco Svante August Arrhenius (1896) ya puso de manifiesto, a finales del Siglo XIX, que el equilibrio térmico de la Tierra dependía en gran medida de la capa protectora de CO<sub>2</sub>.

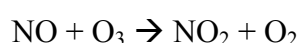
La principal fuente energética de la Tierra es la radiación procedente del Sol. Éste es una gigantesca bomba de hidrógeno, en el que se están produciendo constantemente reacciones de fusión nuclear de los átomos ligeros. El Sol envía a la Tierra una potencia energética de 170.000 Terawatios, es decir, la energía que llega a la Tierra por radiación solar en una hora equivale prácticamente a la total consumida por toda la Humanidad en un año. De la radiación solar incidente un 35% se devuelve al espacio reflejada por la atmósfera; las radiaciones no reflejadas atraviesan las capas atmosféricas en las que se absorbe un 14% de las mismas; el ozono atmosférico filtra la mayor parte de la radiación ultravioleta. El 51% de la energía alcanza la superficie terrestre en forma de luz visible.

De toda la radiación solar que llega a la superficie terrestre, una tercera parte vuelve a reflejarse hacia el espacio y los dos tercios restantes son absorbidos por la materia inerte como las rocas, los océanos y los hielos.

Determinados componentes de la atmósfera, llamados *gases del efecto invernadero*, principalmente CO<sub>2</sub> y vapor de agua y, en menor cantidad, el metano, el ozono (O<sub>3</sub>), los clorofluorocarbonados CFC-11 y CFC-12 (CFCl<sub>3</sub> y CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, respectivamente), los halones y los óxidos de nitrógeno, dejan pasar los rayos ultravioletas de la radiación solar, pero cuando la Tierra y las superficies de los océanos se enfrían, irradian calor en forma de radiación infrarroja, y esos gases actúan como espejo y los devuelven a la Tierra. Ello hace que, a modo de invernadero, esa radiación quede atrapada en la vecindad de la Tierra y que por tanto, aumente la temperatura media de la atmósfera y ésta se caliente. Sin la existencia de estos gases en la atmósfera, la temperatura media sería de -18 °C, mientras que su presencia, en cantidades normales o naturales, permite elevar la temperatura media del aire a +15 °C. Por tanto, el efecto invernadero natural hace que la Tierra esté lo suficientemente caliente para ser habitable. De no ser por este fenómeno, las fluctuaciones climáticas serían intolerables.

De todos los gases del efecto invernadero, el dióxido de carbono se encuentra en la atmósfera en proporción 1000 veces superior al resto de los compuestos, aunque su efectividad en la captura de la radiación no es muy elevada, calculándose que sólo interviene en la mitad del calentamiento total. Los gases más efectivos son

los compuestos clorofluorocarbonados, cuyas moléculas tienen una efectividad 7000 veces superior a la del dióxido de carbono en la absorción de la radiación infrarroja. El N<sub>2</sub>O, por su parte, presenta una efectividad 230 veces superior a la del dióxido de carbono, encontrándose en la atmósfera con una concentración media de 350 ppb. Su contribución relativa al efecto invernadero se estimó en 1996 en un 5%, según el Panel Intergubernamental para el cambio climático. Además este compuesto contribuye a la destrucción de la capa de ozono según las siguientes reacciones:



Una pequeña variación en el delicado balance de la temperatura global puede causar graves estragos. Así, en los últimos 100 años, nuestro planeta ha registrado un aumento entre 0,4 y 0,8 °C en su temperatura promedio, debido a efectos antropogénicos. Si no cambian los escenarios de emisión se ha calculado un aumento de esta temperatura entre 2 °C y 5 °C en el próximo siglo. Un calentamiento de esta magnitud alteraría el clima en todo el planeta, afectaría a las cosechas y haría que el nivel del mar subiera significativamente, estimándose este aumento entre 1 y 3 metros.

### 2.1.2. Efectos a escala regional. La lluvia ácida.

El químico británico Angus Smith (*R.A. Smith*, 1852; 1872), a mediados del Siglo XIX, utilizó por primera vez el término “*lluvia ácida*” para describir el aire contaminado de Manchester, el cual dañaba la vegetación, decoloraba los tejidos y corroía las superficies metálicas. Estudios recientes (*R. W. Batterbee*, 1981) han demostrado que el incremento de la deposición de azufre en algunos lagos ya empezó a producirse a principios del Siglo XIX.

La presencia de la “*lluvia ácida*” implica, no sólo la presencia de hidrometeoros (lluvia, niebla, humedad, nieve, etc.), sino también la captura por parte de la superficie terrestre y la biomasa, de gases y partículas de carácter ácido. Así pues, sería más correcto hablar de “*deposición ácida*”, la cual puede ser húmeda o seca, dependiendo de si están o no presentes los hidrometeoros. En las áreas

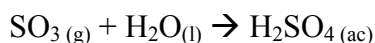
contaminadas se pueden producir precipitaciones en forma de lluvia ácida como consecuencia de la disolución de óxidos de azufre y nitrógeno, liberados en combustiones y procesos industriales.

La precipitación en forma de lluvia ácida en áreas poco contaminadas presenta un pH ligeramente ácido, del orden de 5,7, debido fundamentalmente a la disolución de CO<sub>2</sub> de la atmósfera. Mediante el análisis de la precipitación conservada en glaciares y capas de hielo, se ha conocido que antes de la revolución industrial el pH del agua de la lluvia era superior a 5, alcanzando en ocasiones el valor de 6. Sin embargo, en la actualidad, en zonas industriales europeas y de América se producen valores inferiores a 4,5.

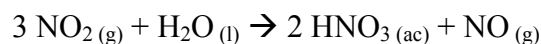
Aunque las reacciones químicas entre los compuestos de la atmósfera ocurren durante toda la vida atmosférica, la deposición de éstos sólo se produce cuando los mecanismos que guían la misma lo permiten, fenómeno conocido como “*smog ácido*”. La *deposición húmeda* tiene lugar cuando las nubes transfieren los contaminantes desde el aire y los depositan junto con la lluvia, nieve, etc. La *deposición seca* se produce como resultado de procesos de transferencia turbulenta (y deposición gravitacional, cuando se trate de grandes partículas), desde el aire que está sobre la superficie.

Los principales compuestos, productores de la lluvia ácida son:

- El dióxido de azufre, SO<sub>2</sub>. Se forma mayoritariamente por combustión del azufre contenido en el carbón y en el petróleo. El dióxido de azufre formado, que en sí mismo afecta a las vías respiratorias, se oxida lentamente en la atmósfera a trióxido de azufre por acción del ozono y otras partículas que pueden catalizar la reacción de oxidación. El SO<sub>3</sub> formado, se disuelve en las gotas de agua con la formación de ácido sulfúrico:



- El monóxido de nitrógeno, NO. Reacciona con el oxígeno de la atmósfera para formar dióxido de nitrógeno, tal como se verá en el apartado 2.3. Éste a su vez, por reacción con el agua, genera ácido nítrico:



- El amoníaco,  $\text{NH}_3$ , debe considerarse como un precursor de la lluvia ácida, debido a que la acción en el suelo y agua de ciertas bacterias provocan su oxidación.

Son muy variados los efectos dañinos que la deposición ácida produce, dependiendo éstos del tipo de receptor. Los efectos principales se producen sobre la salud humana, los ecosistemas acuáticos y terrestres y los materiales (*De Lucas, 1999*).

*i) Efectos sobre la salud humana.*

La deposición de contaminantes ácidos produce un aumento de los niveles de metales pesados en el subsuelo y en las corrientes de agua, pudiendo pasar a las personas a través de la ingestión de peces y agua potable. Esto puede ser más acusado en los vertederos de residuos peligrosos, donde la precipitación ácida puede acelerar la lixiviación, movilización y acumulación de metales tóxicos y sustancias nocivas.

*ii) Efectos sobre los ecosistemas acuáticos.*

Sus efectos negativos provienen no sólo de la acidificación repentina del agua (cambio del pH a corto plazo), que produce gran mortandad de peces, sino también del descenso gradual del pH, que provoca una reducción del desove y, a largo plazo, una disminución de la fauna piscícola. Además, la movilización de cationes ácidos, como el aluminio, de los fondos y sedimentos, provoca la asfixia del pez.

*iii) Efectos sobre los ecosistemas terrestres.*

Al igual que ocurre con los lechos de ríos y lagos, la deposición ácida moviliza el aluminio de los suelos forestales, deteriorándose el crecimiento de las raíces y provocando la muerte de las copas (decoloración primero y caída de las hojas o agujas después) y, a veces, del árbol.

iv) *Construcciones y patrimonio arquitectónico.*

La deposición de contaminantes ácidos puede ser responsable de la degradación de diferentes materiales de construcción. En la Figura 2.2 se muestra, a modo de ejemplo, el efecto de la lluvia ácida sobre una estatua, sita en un castillo en la región alemana de Westfalia, construido en 1702. En la fotografía de la izquierda se muestra la estatua en 1908, mientras que la de la derecha corresponde a 1968. Se puede observar el importante deterioro causado por la lluvia ácida, como consecuencia de la contaminación producida por la cercana y fuertemente industrializada cuenca del río Ruhr.



**Figura 2.2. Efecto de la lluvia ácida sobre el Patrimonio cultural.**

**2.1.3. Efectos a escala local. Contaminación urbana.**

Las ciudades, los núcleos suburbanos y las zonas industrializadas también tienen un efecto negativo sobre la composición de la atmósfera que las envuelve y sobre su estructura térmica. La concentración de contaminantes en la atmósfera urbana depende de diversos factores, como la intensidad del tráfico rodado, fuentes fijas de contaminación (calefacción, actividad industrial, etc.), topografía de la ciudad y condiciones climáticas de la zona.

Incluso en el caso de condiciones anticiclónicas de gran estabilidad, los procesos de convección y turbulencias generados en la atmósfera urbana provocan la difusión de los contaminantes por toda la ciudad y zonas suburbanas. Estas situaciones de estabilidad atmosférica provocan la acumulación de contaminantes en una determinada región del aire denominada “*isla térmica urbana*”, produciendo el efecto de una cúpula de contaminación sobre la ciudad y generando una capa de *inversión térmica*.

En esta capa se produce una inversión del perfil de temperaturas, es decir, un aumento de la temperatura con la altitud, a diferencia de la situación normal en la que la temperatura disminuye al aumentar la altitud, en la troposfera (8-16 km) con un gradiente medio de 6,5 °C/km.

Estas zonas de inversión térmica actúan como tapaderas, imposibilitando los movimientos ascendentes del aire en la atmósfera, y con ello su renovación, dado que éste, por efecto de la temperatura, es más denso en la parte superior. En este caso la mezcla se retarda y los contaminantes se acumulan cerca del suelo.

Un periodo de tan sólo tres días de escasa mezcla atmosférica puede llevar a concentraciones elevadas de productos peligrosos en áreas de alta contaminación y, en casos extremos, producir enfermedades e incluso la muerte. En 1880, 2.200 londinenses murieron cuando el humo del carbón de las calefacciones y de la industria se combinaron para formar una nube tóxica de gas de dióxido de azufre y partículas de combustión llevadas por el aire. En 1948 una inversión térmica sobre Donora, Pennsylvania, produjo enfermedades respiratorias en más de 6.000 personas ocasionando la muerte de veinte de ellas. En Londres, una “niebla asesina” segó entre 3.500 y 4.000 vidas en 1952, y otras 700 en 1962. La liberación de isocianato de metilo a la atmósfera, en una fábrica de Union Carbide, durante una inversión térmica fue la causa del desastre de Bhopâl, India, en diciembre de 1984, que produjo al menos 3.300 muertes y más de 20.000 afectados.

De especial importancia es el ozono (O<sub>3</sub>), pues a nivel estratosférico es imprescindible, ya que la capa formada por este compuesto nos protege de las radiaciones ultravioletas procedentes del Sol y sin ella no sería posible la vida en la

Tierra. Sin embargo a nivel troposférico es considerado un contaminante debido a su contribución al *smog fotoquímico*. La contaminación producida por el ozono se caracteriza por la intervención de compuestos precursores de ozono ( $\text{NO}_x$ , COV y otros) que, mediante la radiación solar ( $\text{NO}_2$ ) o la oxidación (COV), contribuyen a su formación. El smog fotoquímico tiene especial relevancia cuando aparece asociado a un proceso de inversión térmica que no permite su disipación. Además el ozono tiene, entre otros, los siguientes efectos perniciosos:

- En las personas puede provocar irritación de membranas mucosas del sistema respiratorio, tos, náusea, dificultad para respirar, inflamación del tejido pulmonar y deficiencia en la capacidad pulmonar.
- Ocasiona una reducción en la producción de vegetales.
- En los materiales produce oxidación y debilitamiento de los mismos.

Debido a los problemas anteriormente mencionados, se ha generado una mayor inquietud por el medio ambiente que ha llevado a aprobar acuerdos a escala mundial como el Protocolo de Kyoto (*Naciones Unidas*, 1997), en virtud del cual, los países industrializados se comprometen a reducir, para el periodo 2008–2012, el total de sus emisiones de gases de efecto invernadero por lo menos en un 5% en relación con los niveles de 1990. Se confía que este compromiso vinculante produzca una reversión histórica de la tendencia ascendente de las emisiones, que se inició en dichos países hace unos 150 años.

Como se ha comentado, la importancia de la reducción de los niveles de óxidos de nitrógeno es crucial, ya sea como precursores de la lluvia ácida, como gases del efecto invernadero o siendo compuestos que agotan la capa de ozono. Ello hace necesario estrictas limitaciones en las emisiones de estos gases, así como de compuestos precursores, dada la abundancia de nitrógeno en el aire.

## **2.2. LEGISLACIÓN VIGENTE EN MATERIA MEDIOAMBIENTAL.**

En España, aunque con anterioridad a 1972 existían ya normas que, más o menos directamente, protegían el medio ambiente (entre otras, la centenaria Ley de



Aguas de 1879 (NDL 1054), en vigor hasta 1985, el Reglamento y nomenclátor de Establecimientos Incómodos, Insalubres y Peligrosos de 1925 y su actualización en el Reglamento de Actividades Molestas, Insalubres, Nocivas y Peligrosas en 1961 (Decreto 2414/1961), la Ley de Pesca Fluvial de 1942 o la de Caza de 1970), no fue hasta este año, 1972, cuando se publicó la primera ley específica de protección del ambiente atmosférico (Ley 38/1972) y su posterior desarrollo (Decreto 833/1975), en el que se estableció por primera vez los niveles de emisión máximos, así como una red nacional de estaciones fijas y móviles para la vigilancia y previsión de la contaminación atmosférica.

Tras la adhesión de España a la Comunidad Europea en 1986, se incorporaron a su ordenamiento jurídico las Directivas Comunitarias entonces vigentes, así como todas aquellas que se han aprobado en el seno del Consejo de las Comunidades Europeas, siendo las concernientes a materia medioambiental cada vez más restrictivas.

En tal sentido, con el objetivo de reducir y vigilar las emisiones a la atmósfera de las grandes instalaciones de combustión, el Consejo de las Comunidades Europeas adoptó la Directiva del Consejo 88/609/CEE, de 24 de noviembre de 1988, recogida en España en el Real Decreto 646/91 del 22 de abril de 1991 (BOE, 25 abril 1991), estableciéndose las normas sobre limitación de las emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes, entre ellos los óxidos de nitrógeno, procedentes de grandes instalaciones de combustión. Los valores máximos y objetivos de reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$  para las instalaciones existentes se recogen en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1. Valores máximos y objetivos de reducción de emisiones de  $\text{NO}_x$  para instalaciones de combustión (Real Decreto 646/91).**

Emisiones de $\text{NO}_x$ (como $\text{NO}_2$ ) de grandes instalaciones de combustión en 1980 (Ktonelada/año)	Tope de emisión (Ktonelada/año)		% reducción sobre emisiones de 1980		% reducción sobre emisiones ajustadas a datos de 1980	
	Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2
	1993	1998	1993	1998	1993	1998
366	368	277	1	24	20	40

Los valores límite de emisiones de óxidos de nitrógeno para nuevas instalaciones de combustión se resumen en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2. Valores límite máximos de emisiones de NO<sub>x</sub> para nuevas instalaciones de combustión en función del combustible utilizado (Real Decreto 646/91).**

Tipo de combustible	Valores límite de emisión (mg/Nm <sup>3</sup> )
Sólidos en general	650
Sólidos con menos del 10 % en materias volátiles	1300
Líquido	450
Gaseoso	350

En noviembre de 2000, el Consejo Europeo de Ministros de Medio Ambiente llegó a una Posición Común (COD 1999/0067) relativa a la limitación de emisiones de cuatro contaminantes acidificantes, eutrofizantes y precursores de ozono: dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), compuestos orgánicos volátiles (COV) y amoníaco (NH<sub>3</sub>), de grandes instalaciones de combustión. La propuesta establece los límites nacionales de emisión, que habrán de respetarse a partir de 2010, que se recogen en la Tabla 2.3.

**Tabla 2.3. Límites nacionales de emisión de diferentes contaminantes atmosféricos. Posición Común de la Unión Europea (COD 1999/0067) de implantación a partir de 2010.**

País	Kilotoneladas			
	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	COV	NH <sub>3</sub>
Alemania	520	1051	995	550
Austria	39	103	159	66
Bélgica	99	176	139	74
Dinamarca	55	127	85	69
España	746	847	662	353
Finlandia	110	170	130	31
Francia	375	810	1050	780
Grecia	523	344	261	73
Irlanda	42	65	55	116
Italia	475	990	1159	419
Luxemburgo	4	11	9	7
Países Bajos	50	260	185	128
Portugal	160	250	180	90
Reino Unido	585	1167	1200	297
Suecia	67	148	241	57

En cuanto a la emisión de sustancias contaminantes producidas por vehículos de motor, la primera directiva europea (70/220/CEE) ha sufrido diversas modificaciones desde su aprobación (Directiva Europea 96/69/CE), encontrándose en vigor en la actualidad la Directiva Europea 98/69/CE, en la que se fijan los valores máximos permitidos de emisión de distintos contaminantes atmosféricos. Aunque ésta es la Directiva vigente, el Consejo de la Comunidades Europeas ha aprobado una Posición Común (CE nº 47/2000, de 10 de octubre de 2000), con vistas a una nueva modificación de la Directiva 70/220/CEE. Los valores límite de emisión de diversos contaminantes, incluidos los óxidos de nitrógeno, vigentes en la actualidad se recogen en la Tabla 2.4.

**Tabla 2.4. Valores límites de diferentes contaminantes atmosféricos emitidos por vehículos de motor (Directiva Europea 98/69/CE).**

Masa de referencia (RW) (kg)			Valores límite								
			Masa del monóxido de carbono (CO)		Masa de hidrocarburos (HC)		Masa de los óxidos de nitrógeno (NO <sub>x</sub> )		Masa combinada del hidrocarburo y de los óxidos de nitrógeno (HC + NO <sub>x</sub> )		Masa de las partículas <sup>(1)</sup> (PM)
			L <sub>1</sub> (g/km)		L <sub>2</sub> (g/km)		L <sub>3</sub> (g/km)		L <sub>2</sub> +L <sub>3</sub> (g/km)		L <sub>4</sub> (g/km)
Categoría	Clase		Gasolina	Gasóleo	Gasolina	Gasóleo	Gasolina	Gasóleo	Gasolina	Gasóleo	Gasóleo
A <sup>(4)</sup> (2000)	M <sup>(2)</sup>	- Todas	2,3	0,64	0,20	-	0,15	0,50	-	0,56	0,05
	N <sub>I</sub> <sup>(3)</sup>	I RW≤1305	2,3	0,64	0,20	-	0,15	0,50	-	0,56	0,05
		II 1305<RW≤1760	4,17	0,80	0,25	-	0,18	0,65	-	0,72	0,07
		III 1760<RW	5,22	0,95	0,29	-	0,21	0,78	-	0,86	0,10
B <sup>(4)</sup> (2005)	M <sup>(2)</sup>	- Todas	1,0	0,50	0,10	-	0,08	0,25	-	0,30	0,025
	N <sub>I</sub> <sup>(3)</sup>	I RW≤1305	1,0	0,50	0,10	-	0,08	0,25	-	0,30	0,025
		II 1305<RW≤1760	1,81	0,63	0,13	-	0,10	0,33	-	0,39	0,04
		III 1760<RW	2,27	0,74	0,16	-	0,11	0,39	-	0,46	0,06

(1) Para motores *diesel*.

(2) Salvo los motores cuya masa máxima sobrepase 2500 kg.

(3) Y los vehículos de la categoría M especificados en la nota 2.

(4) Entrada en vigor en 2000 ó 2005 dependiendo del tipo de vehículo.

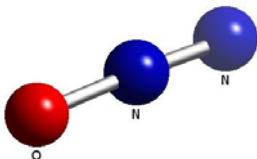
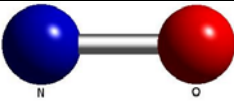
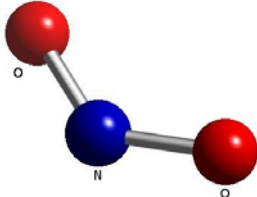
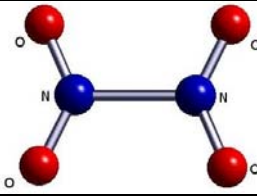
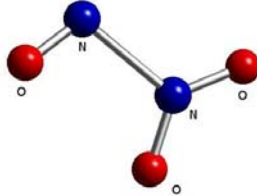
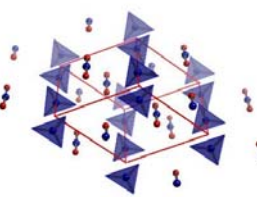
### 2.3. LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO.

Entre los contaminantes atmosféricos cabe destacar los denominados genéricamente como óxidos de nitrógeno. Estos componentes son principalmente monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>). Ambos son gases tóxicos y no inflamables, representados químicamente como NO<sub>x</sub>. El primero es

incoloro e inodoro y el segundo de color pardo rojizo y olor picante. Ambos gases se generan por la combustión de combustibles fósiles y de biomasa, en la fabricación de los ácidos nítrico y sulfúrico, en diversos procesos industriales de nitrificación, como consecuencia de tormentas eléctricas, en la oxidación de  $\text{NH}_3$ , por la descomposición microbiana de proteínas en el suelo, y por la actividad volcánica.

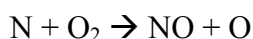
Agrupados bajo la denominación de óxidos de nitrógeno, aparte de estos dos compuestos, se conocen otros más. En la Tabla 2.5 se muestran las estructuras de estos compuestos y algunas de sus características fisicoquímicas.

**Tabla 2.5. Óxidos de nitrógeno y sus estructuras.**

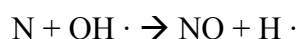
Nombre	Fórmula	Estructura	Descripción
Óxido nitroso	$\text{N}_2\text{O}$		$C_{\infty v}$ Gas incoloro, inodoro, no reactivo y muy estable en la atmósfera (vida media de 110-168 años).
Óxido nítrico	$\text{NO}$		$C_{\infty v}$ Gas tóxico, incoloro, inodoro y no inflamable
Dióxido de nitrógeno	$\text{NO}_2$		$C_{2v}$ Se encuentran en equilibrio. $\text{NO}_2$ , pardo, paramagnético; $\text{N}_2\text{O}_4$ , incoloro, diamagnético.
Tetróxido de dinitrógeno	$\text{N}_2\text{O}_4$		$D_{2h}$
Trióxido de dinitrógeno	$\text{N}_2\text{O}_3$		$C_s$ Sólo estable en estado sólido, p.f. $-102^\circ\text{C}$ . Azul pálido.
Pentóxido de dinitrógeno	$\text{N}_2\text{O}_5$		$C_{2v}$ Sólido blanco, se descompone fácilmente en $\text{NO}_2$ y $\text{O}_2$

Estos óxidos, que sufren transformaciones en la atmósfera, pueden dividirse en función de su formación, en tres grandes grupos (*Bosch y Janssen, 1987*):

- *NO<sub>x</sub> térmicos*, se forman a partir del nitrógeno del aire empleado en la combustión. Se producen en todo tipo de combustiones y su formación puede explicarse atendiendo al siguiente mecanismo (*Zeldovich, 1946*):

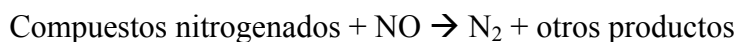


Además en llamas ricas en combustible, puede ocurrir la siguiente reacción:



que es muy sensible a la temperatura. En llamas frías, la formación de NO<sub>x</sub> térmicos es reducida.

- *NO<sub>x</sub> combustibles*, procedentes de la oxidación del nitrógeno contenido en ciertos compuestos presentes en los combustibles. La formación de éstos es independiente de la temperatura de la llama en el intervalo habitual de temperaturas de combustión y no es sensible a la naturaleza de los compuestos orgánicos nitrogenados. De acuerdo con el mecanismo de Fenimore (1972), los compuestos orgánicos nitrogenados forman un complejo en el proceso de combustión que puede ser atacado por radicales OH · y moléculas de NO, según las siguientes reacciones:



En llamas reductoras, los radicales OH · reaccionan relativamente rápido con hidrógeno, formando agua. En estas condiciones, la formación de NO está impedida.

- *NO<sub>x</sub> puntuales*, producidos por la oxidación de intermedios HCN a NO originados a partir de hidrocarburos y radicales nitrogenados. La formación de los NO<sub>x</sub> puntuales está poco afectada por la temperatura y su tiempo de vida medio es de

unos pocos microsegundos, lo que condiciona su formación a la existencia de llamas muy ricas en combustible.

En la Tabla 2.6 (Maisuls, 2000) se resumen los distintos procesos de formación de NO y NO<sub>2</sub> y sus posteriores reacciones en la atmósfera.

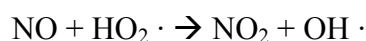
**Tabla 2.6. Formación de NO y NO<sub>x</sub> en procesos de combustión.**

Óxido de nitrógeno	Área de formación	Mecanismo/reacción	Principal Dependencia
NO térmico	Llama postquemador (todo tipo de combustibles)	En exceso de O <sub>2</sub> $O + N_2 \rightarrow NO + N$ $N + O_2 \rightarrow NO + O$	Concentración de átomos de O (disociación de O <sub>2</sub> ), tiempos de residencia, temperatura (T > 1300 °C)
		En exceso de combustible $N + OH \cdot \rightarrow NO + H \cdot$	
NO combustible	Llama (carbón, combustibles pesados)	Vía compuestos CN (parcialmente desconocidos) y vía $CN + H_2 \rightarrow HCN + H \cdot$ $CN + H_2O \rightarrow HCN + OH \cdot$	Tiempo de residencia; concentración de O <sub>2</sub>
NO puntual	Llama (todo tipo de combustibles)	$CN + H_2 \rightarrow HCN + H \cdot$ $CN + H_2O \rightarrow HCN + OH \cdot$ $CN + N_2 \rightarrow HCN + N$	Concentración de átomos de O (combustión de O <sub>2</sub> ), concentración de O <sub>2</sub>
NO <sub>2</sub>	Llama	$NO + HO_2 \cdot \rightarrow NO_2 + OH \cdot$	Apagado de reacciones de combustión (turbinas de gas)
	Chimeneas	$2 NO + O_2 \rightarrow 2 NO_2$	Concentraciones de O <sub>2</sub> y NO, tiempo de residencia, temperatura (T < 650 °C)
	Atmósfera	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$ $O + O_2 + M^{(a)} \rightarrow O_3 + M^{(a)}$ $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	Concentración de O <sub>2</sub> , intensidad lumínica, tiempo de residencia, polución atmosférica

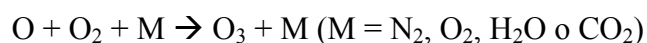
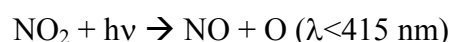
<sup>(a)</sup> M = N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O o CO<sub>2</sub>

### 2.3.1. Problemática de los óxidos de nitrógeno.

Como se ha puesto de manifiesto los óxidos de nitrógeno son extremadamente nocivos para el medio ambiente y representan un grave riesgo para la salud. Desde el punto de vista medioambiental contribuyen a la lluvia ácida, al efecto invernadero, a la eliminación de la capa de ozono estratosférico y a la formación de smog fotoquímico. El 80% de las emisiones de  $\text{NO}_x$  son en forma de  $\text{NO}$ , que a su vez se convierte lentamente a  $\text{NO}_2$ , mediante oxidación fotoquímica o debido a la acción, a través de radicales peróxidos o de oxidantes atmosféricos como el ozono. El  $\text{NO}_2$ , a su vez, es un precursor de los ácidos nítrico y nitroso, los cuales contribuyen de un modo fundamental a la lluvia ácida. La acidificación es el resultado de la reacción de  $\text{NO}_2$  con agua, a través de radicales  $\text{HO}_2 \cdot$  y  $\text{OH} \cdot$ , según el siguiente mecanismo:



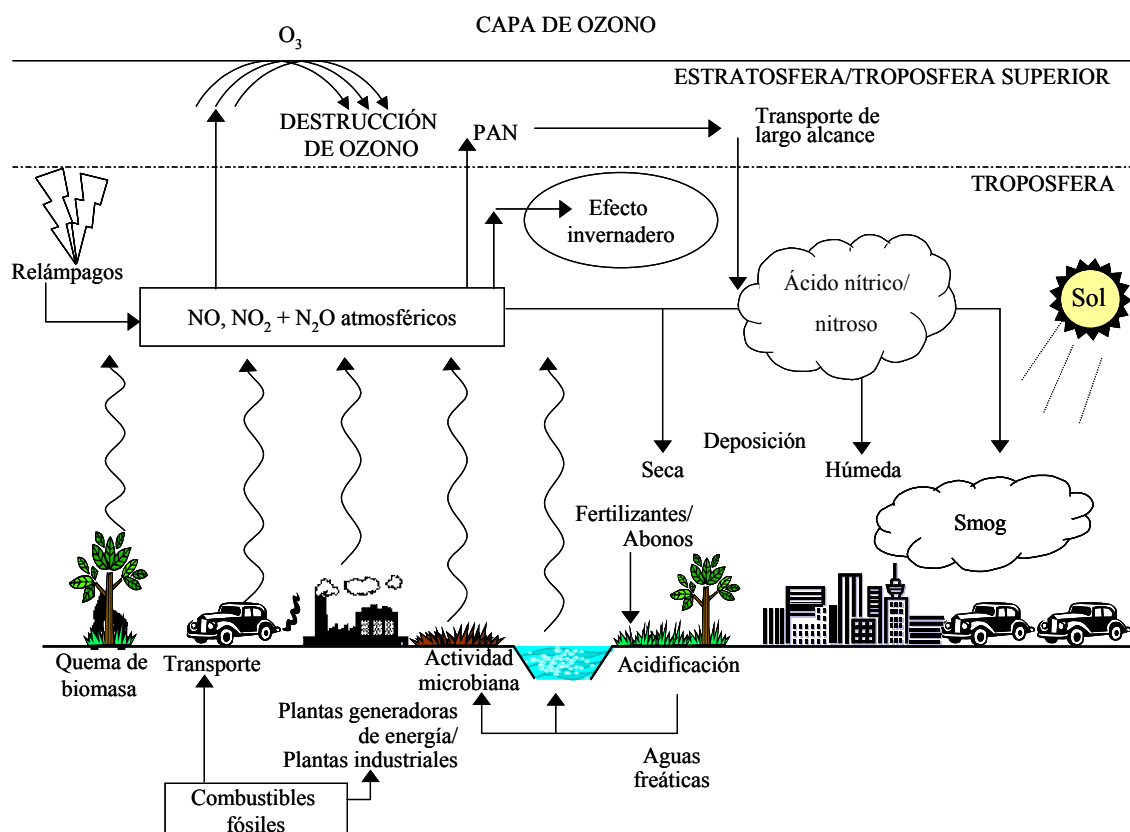
Por otra parte, los óxidos de nitrógeno contribuyen a la contaminación fotoquímica del aire al favorecer la formación de ozono:



El  $\text{N}_2\text{O}$  se forma, principalmente, por descomposición de compuestos de nitrógeno fijados al suelo (“fixed in soil”). El  $\text{N}_2\text{O}$  contribuye a la eliminación de ozono, a través de reacciones fotoquímicas en la estratosfera, lo que favorece el cambio climático, tal como se vio en el apartado 2.1.1.

En la Figura 2.3 se muestran de forma esquemática las distintas transformaciones de los óxidos de nitrógeno en la atmósfera y su efecto sobre el

medio ambiente, pudiéndose apreciar que prácticamente no hay proceso atmosférico donde no intervengan estos óxidos.



**Figura 2.3. El ciclo de los óxidos de nitrógeno en el medio ambiente.**

En cuanto a los efectos de los óxidos de nitrógeno sobre la salud humana, se puede decir que intervienen en prácticamente todos los procesos fisiológicos. Su importancia es tal que el premio Nobel de Medicina de 1998 se les concedió a los doctores Furchgott, Ignarro y Murad, por un estudio en el que el óxido nítrico se empleaba como una molécula de señalización en el sistema cardiovascular. Los principales efectos sobre la salud provocados por cada uno de los diferentes compuestos son:

- El monóxido de nitrógeno (NO) reacciona con la hemoglobina para formar metahemoglobina. Resultado: cianosis y posible fallecimiento. El valor del TLV-TWA es de 25 ppm (31 mg/m<sup>3</sup>).



- El dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) es, por inhalación, causante de edema pulmonar. La dosis letal es de 200 ppm. La exposición crónica a bajas dosis de  $\text{NO}_2$  puede producir ataques de tos, dolores de cabeza, pérdida de apetito y desordenes gastrointestinales entre otros.
- El óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), también conocido como “gas de la risa”, ha sido utilizado durante mucho tiempo como anestésico. La exposición crónica a este gas puede provocar polineuropatía y mielopatía. El valor del TLV-TWA es de 50 ppm ( $90 \text{ mg/m}^3$ ).

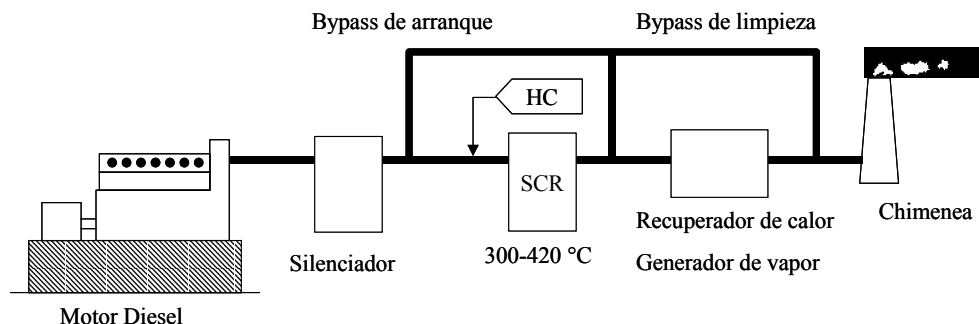
### 2.3.2. Ejemplos de procesos de combustión con formación de óxidos de nitrógeno.

Como se ha comentado la producción de  $\text{NO}_x$  se debe principalmente a procesos de combustión. Aunque las tecnologías más avanzadas van encaminadas a reducir esta contaminación, incluso con ellas esta consecuencia es inevitable. A continuación se muestran, a modo de ejemplo, algunos procesos típicos actuales, de los considerados como tecnologías limpias, en los que también se forman óxidos de nitrógeno.

#### i) *Procesos de cogeneración empleando motores Diesel.*

La cogeneración, se define como "la técnica empleada para la producción secuencial de dos tipos de energía útiles, por lo general eléctrica y térmica, a partir de una sola fuente de suministro de energía" (*Wark, K., 1996*). En la Figura 2.4 se muestra un esquema convencional de una planta de cogeneración que emplea combustible diesel, provista de reducción catalítica selectiva.

La composición del gas efluente depende del combustible diesel empleado, las características del motor y las condiciones de operación del mismo (velocidad del motor, par, etc.). En la Tabla 2.7 se muestra una composición media típica de los gases efluentes de este proceso.



**Figura 2.4. Planta de cogeneración diesel provista de SCR.**

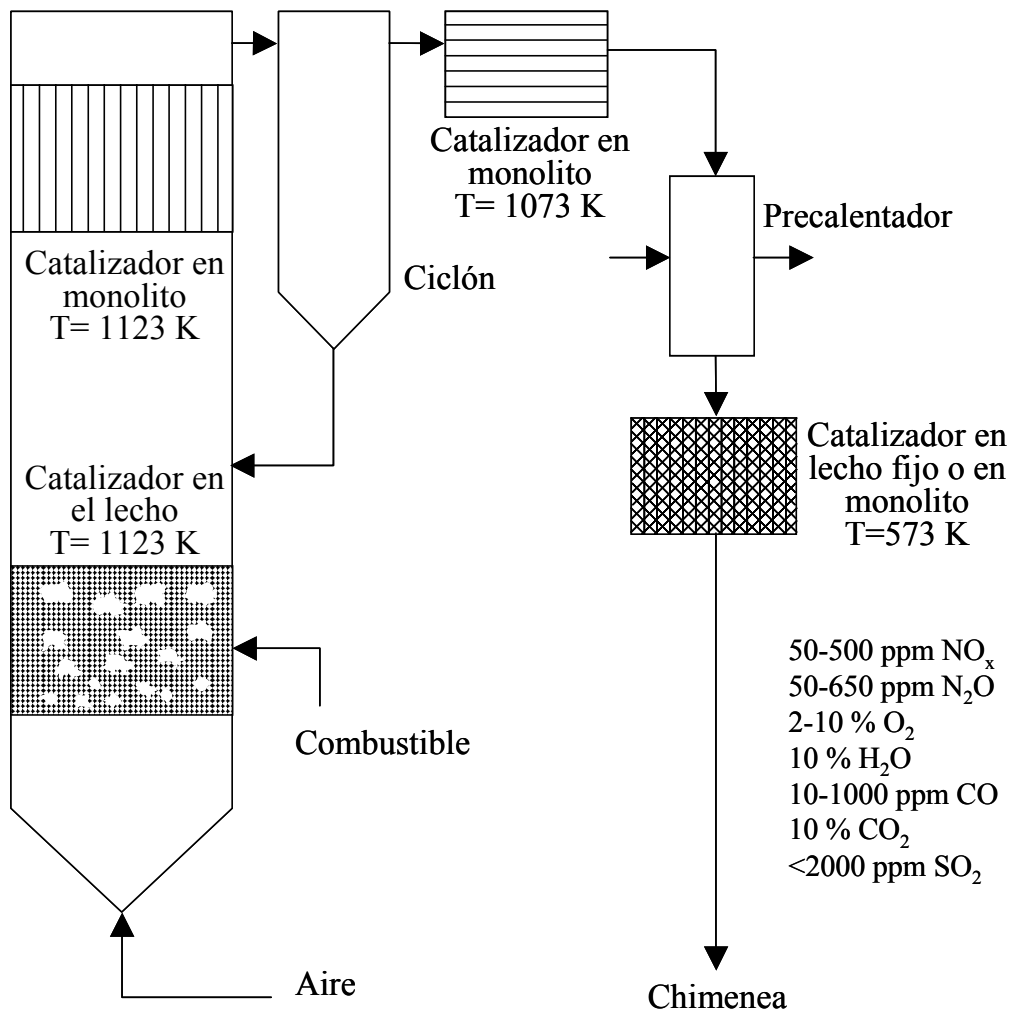
**Tabla 2.7. Composición media del gas efluente en motores diesel.**

NO <sub>x</sub> (ppmv)	N <sub>2</sub> O (ppmv)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	CO (ppmv)	CO <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub> (ppmv)
450-2000	3-40	5-13	10	2000- 4500		20-500

ii) *Combustión en lecho fluidizado.*

Otro método empleado para la generación de energía es la combustión de combustibles fósiles, residuos y/o mezclas de estos, empleando la tecnología de lecho fluidizado tanto burbujeante como circulante, la cual minimiza el impacto ambiental y aumenta la eficiencia energética. Esta tecnología permite el tratamiento térmico de una gran variedad de combustibles tanto sólidos, líquidos o gaseosos, como por ejemplo, recortes de piel generados en la industria del calzado, biomasas residuales, residuos de la industria petroquímica, de la industria del automóvil y otros subproductos industriales valorizables energéticamente.

En la Figura 2.5 se muestra un esquema de combustión en lecho fluidizado. La composición del gas efluente depende del tipo de combustible empleado, de las condiciones de operación (temperatura, exceso de aire, etc) y los sistemas disponibles para el control de las emisiones. En dicha figura se indica también una composición promedio de los gases efluentes en este tipo de procesos.



**Figura 2.5. Combustión en lecho fluidizado.**

iii) *Motores de combustión con exceso de aire.*

Otro de los sistemas en los que se generan óxidos de nitrógeno es el empleo de motores de combustión con exceso de aire. La composición de los gases efluentes de este tipo de motores de combustión dependen del tipo de motor, del tipo de combustible y de las condiciones técnicas (par, velocidad de rotación, exceso de aire, temperatura del líquido refrigerante y temperatura del gas efluente) y de operación (dinámicas (arranque) o en estado estacionario) del motor. En la Tabla 2.8 se muestra la composición promedio del gas efluente, en función del combustible utilizado.

**Tabla 2.8. Composición media del gas effluente de un motor de combustión con exceso de aire.**

Compo- nente Com- bustible	NO <sub>x</sub> (ppmv)	N <sub>2</sub> O (ppmv)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	CO (ppmv)	CO <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub> (ppmv)
Gasolina	150- 1200	1-80	3-5	10	3000- 4500	10	-
Gas natural	60-90	-	9-10	9-10	900	6	-
Gas ciudad	200	-	9-10	9-10	900	6	-

#### 2.4. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA ELIMINACIÓN DE NO<sub>x</sub>.

Las técnicas empleadas en el control de las emisiones de NO<sub>x</sub> pueden dividirse en dos grandes grupos (*Bosch y Jansen, 1987; EPA-456/F-00-002*):

- Primarias, basadas en el control de los procesos de combustión.
- Secundarias, basadas en el control de los gases effluentes de los procesos de combustión.

Las técnicas secundarias, a su vez, se dividen en procesos húmedos y secos. Entre los primeros cabe destacar los procesos de absorción con reacción química y dentro de los segundos, las técnicas basadas en la transformación química de los contaminantes mediante procesos homogéneos y heterogéneos catalíticos, tanto selectivos como no selectivos. En la Figura 2.6 se clasifican las principales técnicas de control de los óxidos de nitrógeno, con las que se pretende minimizar las emisiones de NO<sub>x</sub>.

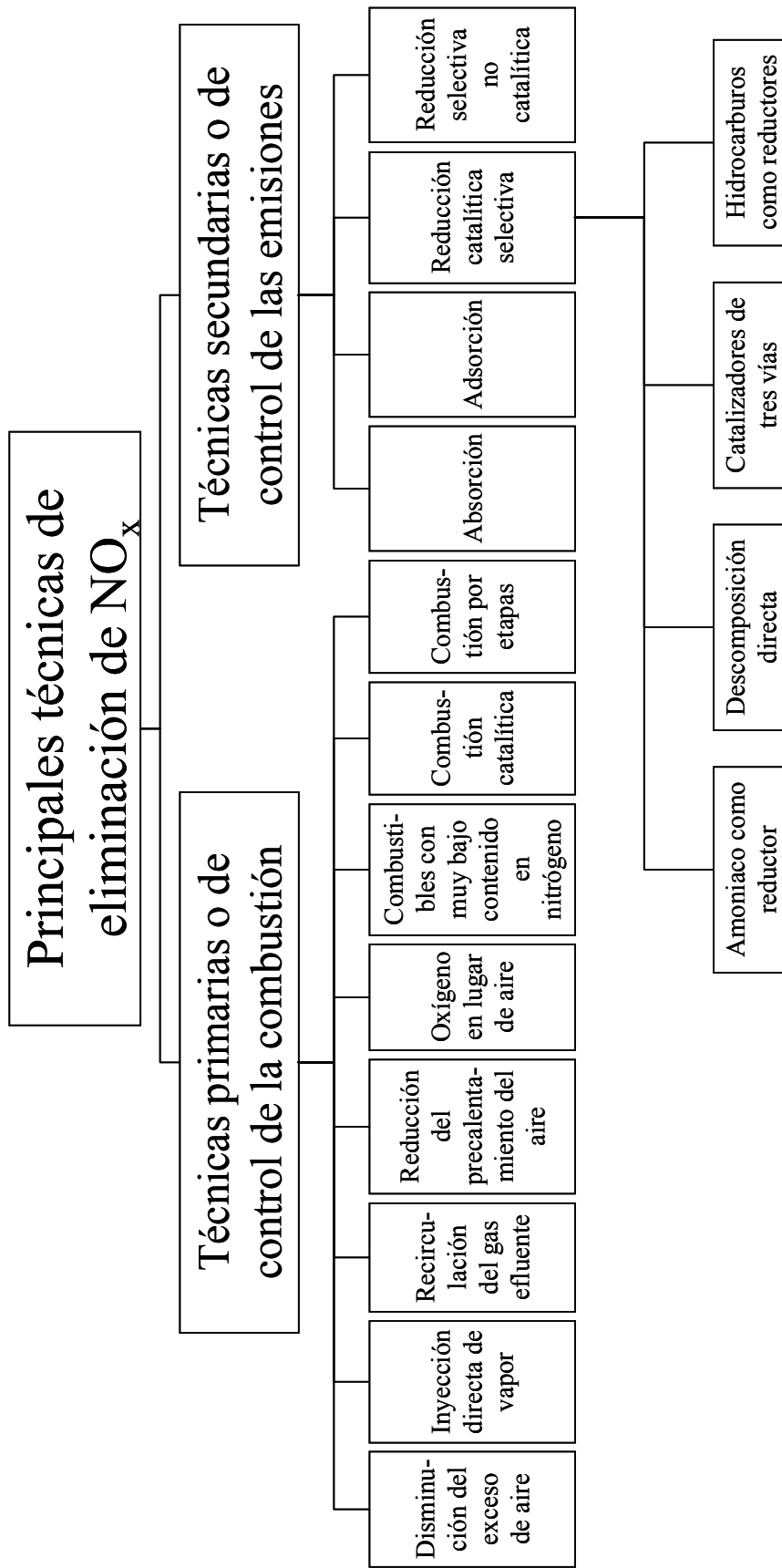


Figura 2.6. Principales técnicas de control de óxidos de nitrógeno (EPA-456/F-00-002).

### 2.4.1. Técnicas primarias.

Las tecnologías más eficaces y de menor coste se basan en modificar la técnica de combustión, bien cambiando las condiciones de operación de la combustión, bien las del sistema de combustión. En cualquier caso, los objetivos principales que se persiguen en ambos casos a la hora de reducir el nivel de  $\text{NO}_x$  pasan por disminuir el nivel máximo de temperatura de combustión, el tiempo de residencia en la zona de combustión y la razón combustible/nitrógeno. Entre estas técnicas cabe destacar las siguientes:

i) *Disminución del exceso de aire.*

Con este método es posible lograr importantes reducciones de  $\text{NO}_x$ . Por ejemplo, para el caso de calderas de petróleo y gas, se consigue una reducción de  $\text{NO}_x$  de hasta el 20%. Sin embargo, al utilizar menor cantidad de oxígeno, pueden plantearse ciertos inconvenientes como la formación de CO y humos. Además pueden aparecer problemas operacionales, asociados con la estabilidad de la llama.

ii) *Inyección directa de vapor.*

Esta técnica se basa en inyectar vapor de agua dentro de la cámara de combustión, provocando un cambio en la estequiometría de la reacción, con lo que se reduce el máximo de temperatura, y por tanto la emisión de  $\text{NO}_x$ .

iii) *Recirculación del gas efluente.*

Con este procedimiento se reduce la cantidad total de óxidos de nitrógeno entre un 20 y un 50%, al disminuir la temperatura de la llama por recirculación del gas efluente, ya que se diluye entre un 20 y 40% el contenido de oxígeno del aire de combustión. Si la temperatura de combustión se mantiene por debajo de 760 °C, la formación de  $\text{NO}_x$  térmicos es prácticamente despreciable (*Bartok y Sarofim, 1991*).

iv) *Reducción del precalentamiento del aire.*

El aire es generalmente precalentado para enfriar los gases de chimenea, reducir las pérdidas de calor y ganar eficiencia. Sin embargo, esto puede elevar la temperatura del aire de combustión a un valor en el que los  $\text{NO}_x$  se forman con

mayor facilidad. Reducir el precalentamiento del aire disminuiría la temperatura de combustión evitando la formación de éstos.

v) *Oxígeno en lugar de aire para la combustión.*

El empleo de aire enriquecido u oxígeno en lugar de aire, disminuye la cantidad de nitrógeno disponible para la formación de óxidos de nitrógeno. Esta técnica puede reducir los  $\text{NO}_x$  hasta un 20% empleando oxígeno puro y combustibles convencionales. Esta opción está supeditada a la separación del oxígeno del aire a un coste lo suficientemente bajo para hacer el proceso económicamente rentable.

vi) *Combustibles con muy bajo contenido en nitrógeno.*

Estos combustibles evitan la formación de los  $\text{NO}_x$  que se originan a partir de compuestos nitrogenados de los combustibles convencionales. El resultado puede ser una reducción de hasta el 70% en las emisiones de  $\text{NO}_x$ . Entre los combustibles más utilizados cabe destacar: aceites combustibles líquidos con muy bajo contenido en nitrógeno, el gas natural y el coque.

vii) *Combustión catalítica.*

Se basa en emplear un catalizador para lograr que la combustión ocurra por debajo de las temperaturas de formación de los  $\text{NO}_x$ . Esta técnica no es muy utilizada ya que es muy sensible a la composición del alimento. En aquellos casos en los que puede ser empleada, se puede lograr una concentración de  $\text{NO}_x$  en el gas efluente menor a 1 ppm.

viii) *Combustión por etapas.*

Puede llevarse a cabo introduciendo por etapas el aire o el combustible:

- Cuando se escalona la introducción de aire, éste se divide en dos corrientes. La primera se mezcla con el combustible, produciéndose una llama reductora. La segunda corriente se inyecta con posterioridad. Mediante esta técnica se ha conseguido una eficacia en la reducción de  $\text{NO}_x$  del 99%.
- Es posible escalonar también la introducción del combustible, en lugar del aire. En este caso el combustible se divide en dos corrientes. La primera

alimenta la combustión primaria que opera en una relación reductora de combustible/aire. La segunda corriente es inyectada con posterioridad, causando que la relación neta de combustible/aire sea ligeramente oxidante. El combustible en exceso de la combustión primaria sirve para reducir la temperatura de la llama. La segunda corriente oxida el combustible mientras facilita la reducción de los  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$ . Se ha logrado una eficacia del 50% mediante el empleo de esta técnica.

#### **2.4.2. Técnicas secundarias.**

##### *i) Absorción.*

De acuerdo con la Real Academia de Ciencia Exactas, Físicas y Naturales, la absorción es una “operación básica consistente en la separación de componentes de una mezcla gaseosa por contacto con un disolvente adecuado”, (*Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 1990). Esta operación se puede llevar a cabo por contacto continuo o intermitente entre ambas fases en cascadas de etapas de contacto o bien en columnas de lluvia o de relleno, siendo más frecuentes éstas últimas (*Shaheen*, 1992; *Wolf*, 1995). En el caso de los  $\text{NO}_x$ , suelen utilizarse como disolventes ácido sulfúrico o hidróxido de magnesio (*Casals y Peipoch*, 1986; *López-Niño y Tristán*, 1990; *Shaheen*, 1992). Mediante estas técnicas se ha logrado una eliminación de  $\text{NO}_x$  del 90%.

##### *ii) Adsorción.*

De acuerdo con la Real Academia de Ciencia Exactas, Físicas y Naturales, la adsorción es una “operación básica consistente en la separación de componentes de una mezcla líquida o gaseosa por contacto con un sólido adsorbente adecuado”, (*Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 1990). Para la eliminación de óxidos de nitrógeno suele emplearse una suspensión de cal en polvo y amoníaco acuoso dentro del gas de chimenea. Mediante esta técnica se logra una reducción hasta del 60% (*Sloss*, 1992).



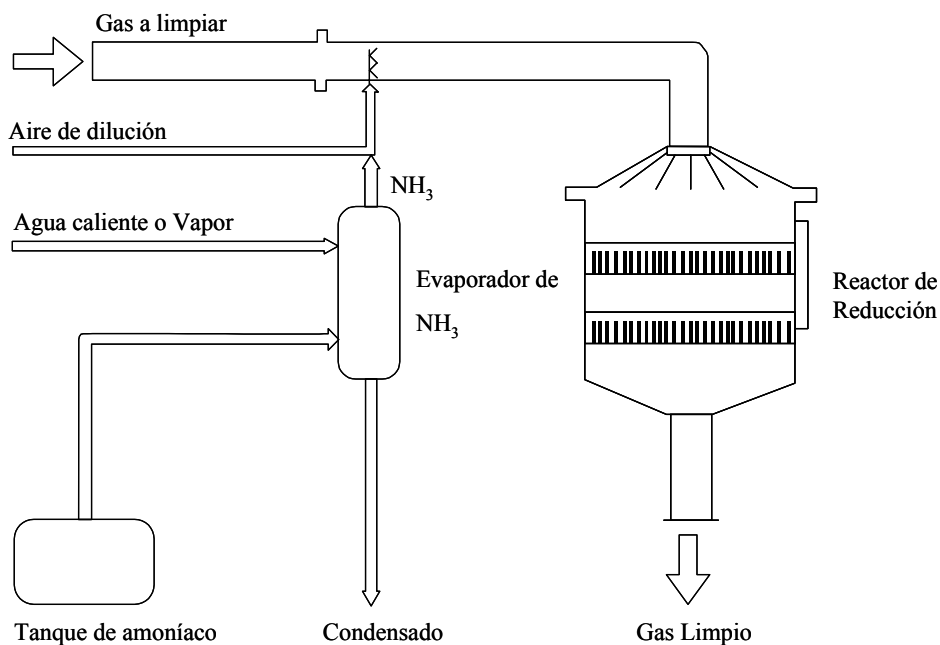
iii) *Reducción catalítica selectiva.*

Los métodos de reducción catalítica selectiva presentan la ventaja frente a los métodos de reducción no catalítica de operar a temperaturas de trabajo inferiores. Estos métodos pueden dividirse en cuatro grupos:

- Reducción catalítica selectiva empleando amoníaco como reductor.
- Descomposición directa de los óxidos de nitrógeno.
- Empleo de catalizadores de tres vías.
- Reducción catalítica selectiva empleando hidrocarburos como reductores.

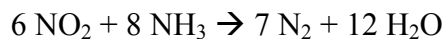
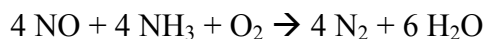
a) Reducción catalítica selectiva empleando amoníaco como reductor.

Es el método mas empleado a escala industrial para la eliminación de óxidos de nitrógeno. Los diferentes procesos industriales utilizados son muy similares entre si. En la Figura 2.7 se representa el diagrama de flujo simplificado de una planta típica.



**Figura 2.7. Proceso Topsøe para la eliminación de óxidos de nitrógeno mediante el uso de  $\text{NH}_3$  (Andreasen, J.; 1996).**

El amoníaco procedente de un tanque de almacenamiento se diluye en aire y se inyecta junto con el gas a limpiar en el reactor, compuesto habitualmente por dos capas de catalizador, generalmente óxidos de titanio soportados sobre sílice. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Las principales ventajas de la reducción con amoníaco son las siguientes:

- Se logran eficacias de eliminación de óxidos de nitrógeno superiores al 95%.
- No se forman contaminantes secundarios.
- El amoníaco utilizado reacciona selectivamente con los  $\text{NO}_x$  y no con el  $\text{O}_2$ .
- En función del proceso se puede trabajar a temperaturas relativamente bajas, del orden de 300-450 °C.
- Puede ser aplicado a la mayoría de los procesos industriales productores de óxidos de nitrógeno.

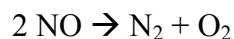
Entre sus principales inconvenientes destacan:

- Es económicamente más costoso que los procesos de control de combustión.
- Es necesaria una etapa previa de desulfuración del gas, ya que si éste contiene  $\text{SO}_2$ , el catalizador debe trabajar a la temperatura mínima con objeto de minimizar la formación de  $\text{SO}_3$ , que podría reaccionar con  $\text{H}_2\text{O}$ , para dar  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , con el que se originarían importantes problemas de corrosión.

- Es necesario un sistema de inyección del  $\text{NH}_3$ , así como un tanque de almacenamiento del mismo.

b) Descomposición directa de los óxidos de nitrógeno.

La descomposición directa de óxidos de nitrógeno es una de las opciones más interesantes, ya que implica la no utilización de un reductor. La reacción que se lleva a cabo en este caso es la siguiente:



Esta reacción es termodinámicamente favorable a temperaturas superiores a  $1000^\circ\text{C}$ , pero debido a su elevada energía de activación es necesario un catalizador. En la actualidad se están investigando muy diversos catalizadores, Cu-ZSM-5, Ag- $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Ba/MgO (Hamada, 1997; Xie y col., 1999), aunque todos ellos presentan una fuerte inhibición por parte del  $\text{O}_2$  presente en la corriente gaseosa.

c) Empleo de catalizadores de tres vías.

Estos catalizadores son los más utilizados en el control de emisiones de los motores de combustión interna de los vehículos. Se denominan de tres vías, porque en ellos se eliminan simultáneamente monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC) y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ). Su mayor eficacia depende de la mezcla de los gases de admisión. Para que funcionen perfectamente los catalizadores de tres vías, es preciso que la mezcla aire-gasolina inyectada al motor tenga una adecuada composición (un kilogramo de gasolina por 14,7 kilogramos de aire). El dispositivo que controla la composición de la mezcla es la sonda lambda. Este dispositivo efectúa correcciones constantes sobre la mezcla inicial de aire y combustible, según la cantidad de oxígeno que hay en los gases de escape antes de su paso por el catalizador. Su misión es informar al sistema de alimentación sobre el factor del mismo nombre (factor Lambda), pues el catalizador sólo funcionará bien si el factor Lambda es en todo momento igual a uno.

Los catalizadores de tres vías empleados están compuestos por metales preciosos, 0,1-0,5% de Pd y Rh soportados sobre  $\text{CeO}_2$  mezclado con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Lin y

*col.* 1995; *Chafik y col.* 1998). En la actualidad se está investigando la posibilidad de preparar estos catalizadores añadiendo V o Zr, con objeto de mejorar la resistencia frente al SO<sub>2</sub> (*Kim y col.*, 2001).

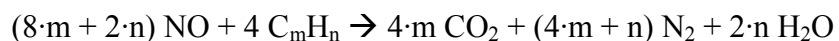
d) Reducción catalítica selectiva empleando hidrocarburos como reductores.

Desde el descubrimiento por parte de Iwamoto (*Iwamoto y col.*, 1986), que catalizadores Cu-ZSM-5 eran capaces de descomponer NO mediante hidrocarburos en presencia de oxígeno, se ha despertado un gran interés en el empleo de alcanos y alquenos como reductores de óxidos de nitrógeno. Esto es debido, entre otros factores, a que la presencia de oxígeno, lejos de tener un efecto inhibitor, como ocurre en el caso de la eliminación directa, tiene un efecto beneficioso en la conversión de NO a N<sub>2</sub>.

En cuanto a los catalizadores empleados, ha sido propuesto un elevado número, siendo los más utilizados los basados en óxidos, destacando entre otros: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Zhang y col.*, 1994; *Hamada y col.*, 1996; *Zuzaniuk y col.*, 1999) y zeolitas, tales como mordenita y ZSM-5, intercambiadas con diversos metales: Cu, Co, Ni, Pt, Rh y Pd (*Loughran y Resasco*, 1995; *Torre-Abreu y col.*, 1997<sup>a</sup>; *Wang y col.*, 2000; *Maisuls*, 2000).

El empleo como agentes reductores de hidrocarburos de bajo peso molecular (metano, etano, propano, etc.), o mezclas de hidrocarburos (gas natural), presentan una serie de grandes ventajas frente al extendido empleo de amoníaco como reductor, entre las que cabe destacar su fácil manejo y disponibilidad, especialmente el gas natural, dado que algunas de las plantas de generación de energía utilizan éste como combustible. Otra ventaja que presenta la utilización de hidrocarburos es que, en muchos casos, forman parte de los gases a tratar, con el consiguiente ahorro de adición de los mismos.

En el caso de utilizar hidrocarburos como reductores, el mecanismo que tiene lugar es el siguiente (*Shelef*, 1995):



iv) *Reducción selectiva no catalítica.*

Este proceso es similar al anterior, y se basa en las mismas reacciones químicas que las utilizadas en el proceso de reducción catalítica selectiva empleando  $\text{NH}_3$ . La diferencia estriba en que este proceso no emplea catalizador. Sin embargo, es imprescindible un control de la temperatura más minucioso, ya que es necesario trabajar en un intervalo muy estrecho de temperaturas. Un ejemplo de esta técnica empleada a escala industrial es el proceso Exxon Thermal. Este proceso utiliza una temperatura de reacción óptima que se encuentra entre 870 y 980 °C, pues a temperaturas inferiores el amoníaco no reacciona completamente y podría escapar con el gas efluente. Por encima de la temperatura óptima se produce la siguiente reacción competitiva:



## **2.5. CATALIZADORES PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA DE $\text{NO}_x$ BASADOS EN ZEOLITAS.**

Las zeolitas fueron descritas por primera vez por Axel Fredrik Cronstedt en 1756. Son aluminosilicatos cristalinos, con una estructura aniónica rígida con canales y cavidades bien definidas, que contienen cationes intercambiables ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc.) y moléculas de agua. A su facilidad para perder agua deben su nombre, pues Cronstedt observó que al calentarlas con un soplete siseaban y burbujearan, denominándolas zeolitas (del griego *zeo* = hervir y *lithos* = piedra).

Las zeolitas permanecieron como una simple curiosidad de museo durante casi 200 años. Los primeros estudios señalando sus potenciales usos comerciales no tuvieron lugar hasta 1925, cuando Wiegel y Steinhof demostraron las propiedades de adsorción de las zeolitas naturales frente a moléculas orgánicas. Las zeolitas podían adsorber moléculas pequeñas, pero no otras mayores, concepto descrito más tarde como “tamiz molecular” por McBain en 1932. Pero estas investigaciones quedaron en meros estudios, debido a que utilizaban principalmente chabazita y mordenita, siendo estos dos minerales relativamente raros, lo que hacía que fuera muy difícil su extracción en cantidades suficientes para satisfacer aplicaciones industriales. Debido

a ello, se empezaron a producir zeolitas sintéticas, pudiéndose encontrar más de 150 formas de zeolitas comerciales en la actualidad.

Entre las principales aplicaciones de las zeolitas destaca su empleo en procesos de intercambio iónico, principalmente como “builders” en detergentes, adsorción y catálisis.

Entre los usos catalíticos a escala industrial cabe destacar los siguientes:

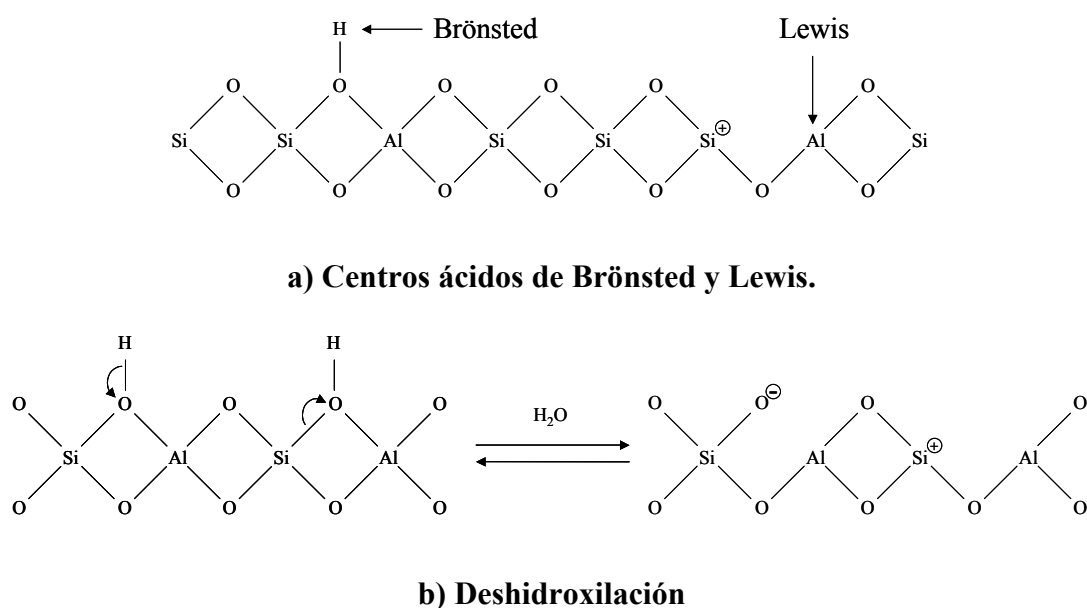
- En la industria del refino del petróleo:
  - Craqueo catalítico. Es la principal aplicación de las zeolitas como catalizadores. Se utiliza principalmente zeolita Y.
  - Hidrocraqueo. Requiere catalizadores bifuncionales, con una función ácida, suministrada por la zeolita ácida, y una función hidrogenante-deshidrogenante proporcionada por un metal noble, normalmente paladio.
  - Hidroisomerización de parafinas ligeras, empleando generalmente zeolita mordenita en forma ácida y platino como metal utilizado.
- En la industria petroquímica:
  - Isomerización de hidrocarburos aromáticos C<sub>8</sub>. Se utilizan principalmente catalizadores bifuncionales de platino sobre mordenita ácida o níquel sobre zeolita ZSM-5 ácida.
  - Desproporciónación de tolueno, con objeto de convertir aromáticos de bajo valor añadido en productos de mayor valor añadido como benceno y xilenos. Se emplean metales de transición sobre mordenita ácida.
  - Oxidación de alcanos y alquenos, empleando zeolita Y, intercambiada con cobre para los alcanos y con paladio o cobre para los alquenos.
  - En procesos Fischer-Tropsch, utilizando zeolita ZSM-5 intercambiada con hierro o rutenio.

### 2.5.1. Función ácida.

La función ácida está localizada en los centros ácidos de Brønsted y Lewis. Tradicionalmente, los portadores de la función ácida eran óxidos irreducibles amorfos, tipo alúminas y sílice-alúminas, de elevada superficie específica y distribución de poros apropiada. Estos óxidos presentan átomos de aluminio electrodeicientes que pueden actuar como ácidos de Lewis, y en presencia de agua, algunos pueden hidroxilarse, con lo cual aparece una acidez protónica o de Brønsted (*Choudhary y col.*, 1975; *Gates*, 1992)

Sin embargo, desde que aparecieron las zeolitas y se fueron descubriendo sus propiedades catalíticas, éstas han ido ganando aceptación en su utilización como componente ácido en la preparación de catalizadores.

Las propiedades ácidas de las zeolitas se deben a los átomos trivalentes de aluminio, que generan un defecto de carga en la red cristalina. Normalmente, esta deficiencia suele estar compensada con cationes y si el catión es un protón ( $H^+$ ), los centros activos son ácidos de Brønsted (Figura 2.8.a). Los centros de Lewis corresponden a los átomos de aluminio de los grupos  $AlO_3$  aceptores de electrones (Figura 2.8.a) y pueden ser originados por deshidroxilación de los centros Brønsted a elevadas temperaturas (Figura 2.8.b).



**Figura 2.8. Centros ácidos de Brønsted y Lewis. Deshidroxilación.**

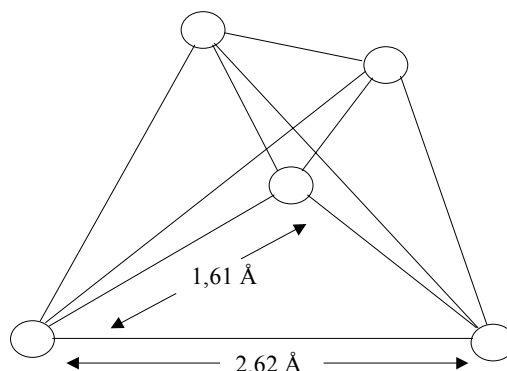
i) *Estructura y propiedades de las zeolitas.*

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de gran importancia en la Industria Química por sus múltiples aplicaciones como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos (Yang, 1987; Chen y col., 1988; Ruthven, 1988). Su fórmula empírica general es:

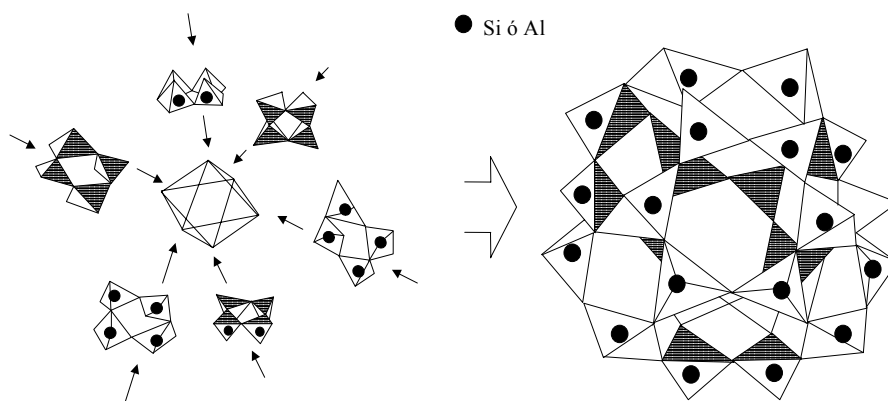
$$M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y mH_2O$$

donde, **x**, **y**, **n**, **m** son números enteros correspondientes a la celdilla unidad y **M** indica un catión metálico de valencia **n**.

Los cristales de zeolita están formados por una red tridimensional de tetraedros de  $SiO_4$  y  $AlO_4^-$  en la que los átomos de silicio y aluminio se sitúan en el centro de los mismos y los de oxígeno en los vértices (Figura 2.9.a). Estas unidades se enlazan entre sí a través de los átomos de oxígeno (Figura 2.9.b) dando lugar a poliedros mayores que forman las cavidades secundarias y canales de diferentes tamaños, donde se sitúan los cationes y moléculas de agua.



**a) Tetraedros de  $SiO_4$  o  $AlO_4^-$ .**



**b) Unión entre tetraedros.**

**Figura 2.9. Estructuras básicas de las zeolitas.**



Las propiedades más importantes de las zeolitas y que motivan su utilización son:

- Elevada superficie interna y buena estabilidad térmica.
- Estructura química y cristalina bien definida y distribución uniforme de poros, con tamaños próximos a las dimensiones moleculares de gran número de compuestos lo que les permite ejercer un efecto tamiz molecular (selectividad de forma).
- Elevada capacidad de adsorción e intercambio iónico.
- Centros ácidos fuertes en su estructura que les confieren actividad catalítica, con gran resistencia a la desactivación.

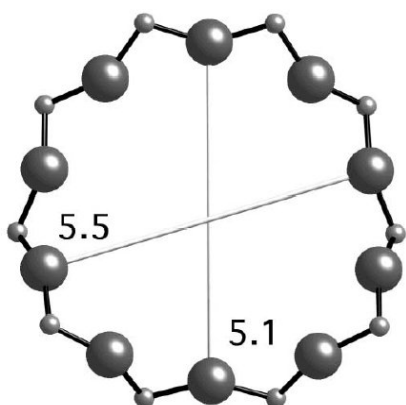
Las zeolitas se clasifican en función de su estructura cristalina y su relación Si/Al. Normalmente, cuanto mayor es ésta, más estable térmicamente es la zeolita. En la Tabla 2.9 se indican las principales propiedades de las zeolitas comerciales más relevantes (*Baerlocher y col.*, 2001).

**Tabla 2.9. Propiedades de las zeolitas comerciales (*Baerlocher y col.*, 2001).**

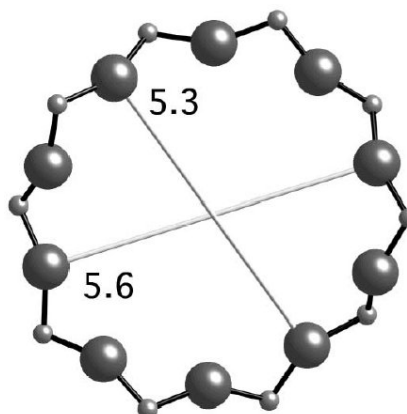
Zeolita	At. Ox. Anillo (*)	Sistema de canales	Dimensiones de los canales (Å)
4A	8	3-dim	4,1 x 4,1
Beta	12	1-dim	6,6 x 6,7
	12	2-dim	5,6 x 5,6
Erionita	8	2-dim	3,6 x 5,1
Faujasitas	12	3-dim	7,4 x 7,4
Ferrierita	10	1-dim	4,2 x 5,4
L	12	1-dim	7,1 x 7,1
Mordenita	12	1-dim	6,5 x 7,0
	8	1-dim	2,6 x 5,7
	8	1-dim	3,5 x 4,8
ZSM-11	10	3-dim	5,3 x 5,4
ZSM-23	10	3-dim	4,5 x 5,2
ZSM-5	10	3-dim	5,3 x 5,6
	10	3-dim	5,1 x 5,5

(\*) Número de átomos de oxígeno que forman el anillo más pequeño

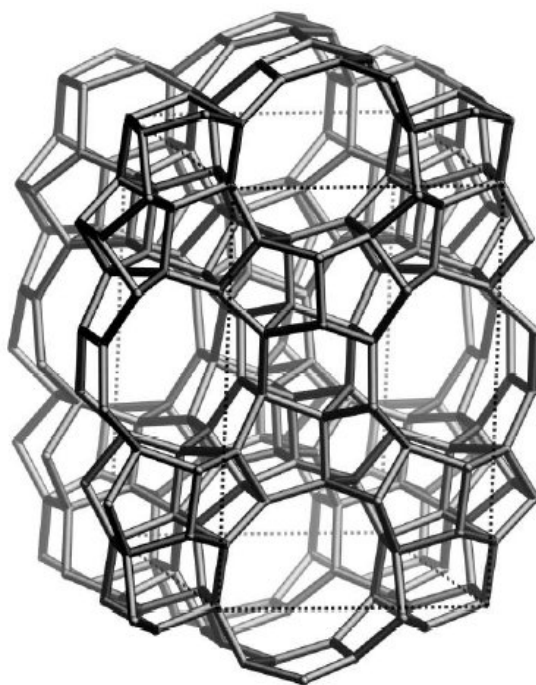
En la Figura 2.10 se muestra la estructura de la zeolita ZSM-5. Se puede observar como posee dos sistemas de canales que se cruzan: uno recto, paralelo a la dirección  $[010]$ , de sección elíptica ( $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ ) y otro en zigzag de sección casi circular ( $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ ) que discurre en la dirección  $[001]$ . La mordenita presenta únicamente canales unidimensionales, ambos en la dirección  $[001]$ , con tamaños diferentes ( $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$  y  $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$ ), tal como se muestra en la Figura 2.11.



a) Anillo de 10 átomos visto a lo largo de  $[100]$ .

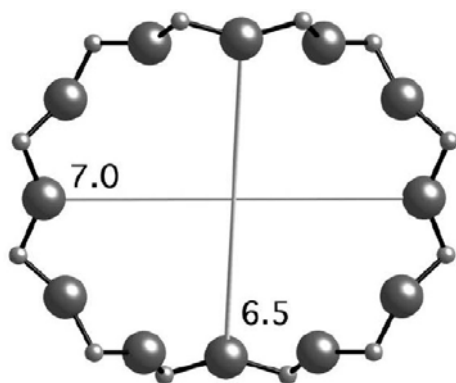


b) Anillo de 10 átomos visto a lo largo de  $[010]$ .

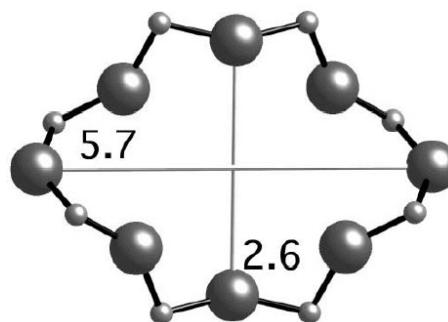


c) Estructura vista a lo largo de  $[010]$ .

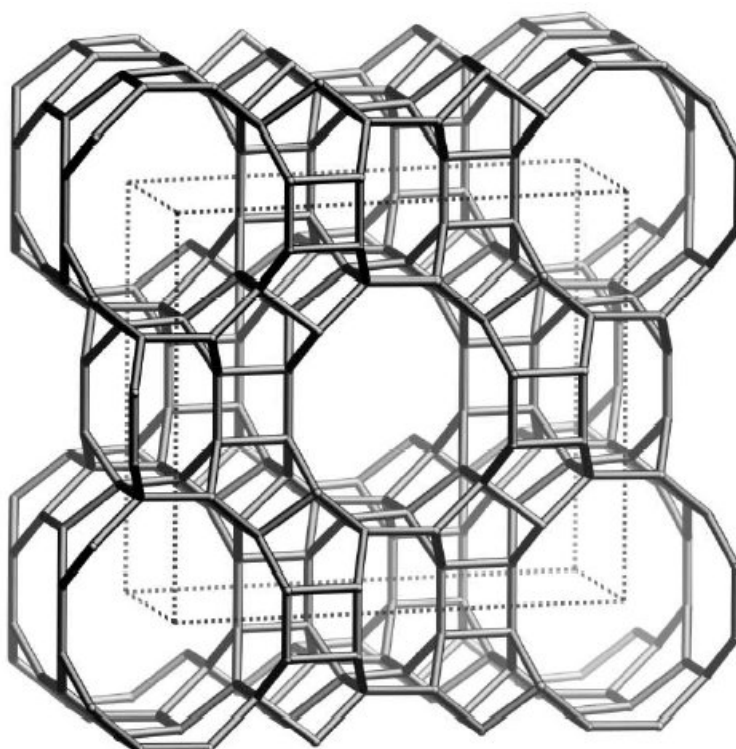
**Figura 2.10. Estructura de la zeolita ZSM-5.**



a) Anillo de 12 átomos visto a lo largo de [001].



b) Anillo de 8 átomos visto a lo largo de [001].



c) Estructura vista a lo largo de [001].

**Figura 2.11. Estructura de la zeolita mordenita.**

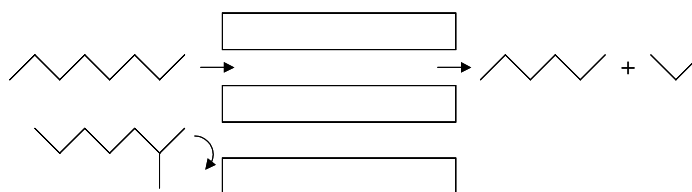
La estructura cristalina de las zeolitas puede provocar la denominada selectividad de forma, que puede ser de cuatro tipos (*Csicsery*, 1985):

- Selectividad de reaccionantes: Sólo pueden acceder y difundirse por el interior de los poros de la zeolita las moléculas con un tamaño suficientemente pequeño (Figura 2.12.a).

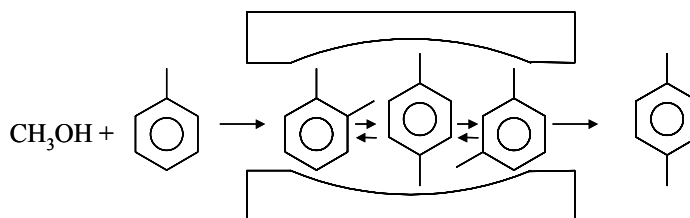
- Selectividad de productos. Los productos con un tamaño demasiado grande como para poder difundirse hacia el exterior de la zeolita, o bien son convertidas en moléculas más pequeñas, o bien bloquean los poros del catalizador, desactivándolo (Figura 2.12.b).

- Selectividad del estado de transición. Este tipo de selectividad de forma se caracteriza porque influye más en la etapa química del proceso que en la etapa difusional, impidiendo así la formación de intermedios de reacción con un tamaño superior al poro de la zeolita e inhibiendo las reacciones que transcurren a través de ellos (Figura 2.12.c).

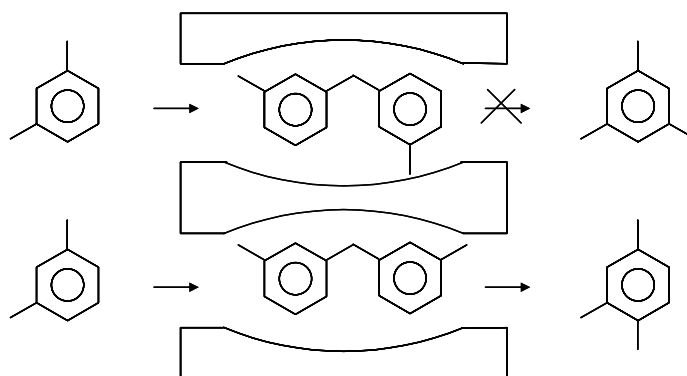
- Selectividad por control del movimiento molecular. Este tipo de selectividades se relaciona con la existencia de dos sistemas de poros de diferente tamaño en el interior de la zeolita, lo que hace que las moléculas, según su tamaño, puedan acceder o salir por uno u otro tipo de canal.



**a) Selectividad de reaccionantes.**



**b) Selectividad de productos.**



**c) Selectividad del estado de transición.**

**Figura 2.12. Selectividad de forma en zeolitas.**

### 2.5.2. Función metálica.

Dentro del extenso grupo de los catalizadores basados en zeolitas, el principal foco de atención es el de los materiales que contienen partículas reducidas de uno o varios metales de transición dispersos dentro de las cavidades de las zeolitas. Las principales aplicaciones de estos materiales se encuentran en el refinado del petróleo y en las industrias petroquímicas. Aunque existen procesos de metales introducidos en zeolitas que no presentan centros ácidos, como la deshidrociclación hacia aromáticos de alcanos de cadena corta (como n-hexano), la mayoría de los catalizadores metal/zeolita son bifuncionales, es decir, en la misma zeolita existen centros ácidos fuertes. Entre los catalizadores bifuncionales más utilizados a escala industrial cabe destacar:

- Paladio/HY, empleado en hidrocrackeo catalítico.
- Platino/mordenita, usado hidroisomerización de parafinas ligeras, hidroisomerización de hidrocarburos aromáticos C<sub>8</sub>.
- Paladio-Cobre/Y, utilizado en oxidación de alcanos. Cobre/Y, en oxidación de alquenos.
- Rodio/Y, empleado en carbonilación de metanol, para la producción de ácido acético.

La función metálica tiene como misión activar las moléculas de óxidos de nitrógeno. Los elementos más utilizados en la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> pertenecen al grupo de metales de transición con orbitales d o f incompletos. Principalmente, los elementos más utilizados son el Cu y Co, en estado metálico (Pirone y col., 1996; Delahay y col., 1997; Corma y col., 1997; Schießer y col., 1998).

El metal se incorpora a la zeolita, que sirve de soporte para el metal además de función ácida, mediante distintas técnicas (Wang y col., 2000): intercambio iónico, impregnación, intercambio iónico en estado sólido, sublimación, coprecipitación del metal en la propia síntesis de la zeolita, etc. Este último método,

aún en estudio, implica alteraciones significativas en el proceso de obtención de la zeolita, modificándose significativamente la estructura de la misma. La técnica y el precursor del metal utilizados, influyen decisivamente en la actividad y selectividad del catalizador final. Ello se debe a que para un mismo metal e iguales contenidos del mismo, la técnica y precursor utilizado determinan en gran medida la dispersión del metal obtenida en el soporte, lo que influye decisivamente en el comportamiento del catalizador (*Aguinaga y col.*, 1989; *Gil y col.*, 1991; *Dorado*, 1997)

La técnica de intercambio iónico presenta la ventaja de un mejor control y distribución del metal respecto a los centros ácidos, aunque está limitada por la cantidad máxima de metal a introducir en el catalizador, que depende de la capacidad de intercambio iónico de la zeolita.

El método de impregnación no presenta pérdidas de metal, ni está limitado en la cantidad máxima de metal a introducir, pero se obtienen catalizadores con dispersiones metálicas pequeñas, formándose agrupaciones de átomos metálicos, con consiguiente pérdida de efectividad del catalizador. Estas ventajas e inconvenientes son compartidos también por el método de intercambio iónico en estado sólido. Además esta técnica requiere un minucioso control de la temperatura durante el proceso de intercambio.

El método de sublimación, aún en estudio, consiste en situar la zeolita y una sal del metal correspondiente en un reactor de cuarzo, separados por una fritta y con un flujo de gas inerte apropiado. Posteriormente se eleva la temperatura un valor capaz de sublimar la sal. Este valor debe ser adecuado para que la presión de vapor de la sal sea suficiente para que el gas inerte transporte la sal hacia la zeolita en un tiempo razonable. El principal inconveniente de este método es que se requieren elevadas temperaturas (p.e. del orden de 700 °C para  $\text{CoCl}_2$ ), lo que puede dañar la estructura cristalina de la zeolita (*Wang y col.*, 2000).

## **2.6. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN.**

En apartados anteriores se ha puesto de manifiesto la importancia que tiene, en los procesos de combustión, la reducción de las emisiones de óxidos de nitrógeno

a la atmósfera, debido fundamentalmente a la contribución de estos componentes a la lluvia ácida y al efecto invernadero, y sus riesgos directos para la salud humana.

Entre las técnicas empleadas para la disminución de esas emisiones destaca por sus grandes ventajas, tal como se comentó en el punto 2.4.2.iii) d), la reducción catalítica selectiva empleando hidrocarburos como reductores. Esto ha impulsado el desarrollo de catalizadores que permitan llevar a cabo de forma eficaz este proceso y que esta reacción haya sido ampliamente estudiada en los últimos años y continúa siendo objeto de numerosos trabajos. Así, se han realizado investigaciones empleando zeolitas ácidas, principalmente ZSM-5, (*Hamada y col.*, 1991<sup>a</sup>; *Hamada y col.*, 1993), siendo su principal inconveniente la desactivación por presencia de agua. Desde el descubrimiento de que el catalizador Cu/ZSM-5 era activo para la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub>, (*Iwamoto y col.*, 1986), se ha generado un gran interés por el empleo de metales de transición soportados sobre zeolitas. Li y Armor (1992), empleando diferentes metales, (Cu, Co, Pd, Rh, Pt, Ru) sobre diversas zeolitas, (ZSM-5, mordenita, beta, Y, ferrierita), obtuvieron prometedores resultados. El principal problema de todos estos catalizadores es su estabilidad hidrotérmica y su desactivación por presencia de SO<sub>2</sub>.

El elevado número de trabajos publicados en los últimos años sobre eliminación de óxidos de nitrógeno, encaminados a reducir estos problemas, bien sea por reducción catalítica selectiva, empleando tanto amoníaco como hidrocarburos, o bien por cualquiera de los otros métodos mencionados con anterioridad, es prueba evidente del alto interés que tienen estas técnicas y la necesidad de seguir investigando sobre estos procesos.

Por otro lado, nuestro grupo de investigación posee una amplia experiencia de más de doce años en la síntesis de zeolitas y su aplicación en catálisis, siendo además ésta una de las principales líneas de la investigación que actualmente se está desarrollando en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla-La Mancha.

Por todo ello se ha considerado de interés investigar la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno con un catalizador basado en las zeolitas ZSM-5 y

mordenita, con distintos metales (Cu, Co, Ni, Fe, Mn, Ag, Ca, Pd), empleando hidrocarburos como reductores. El hidrocarburo propuesto es propeno, debido a su bajo coste y gran abundancia industrial, ya sea como subproducto en la producción del etileno por craqueo con vapor, o como producto en la deshidrogenación de propano o en el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC).

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, el plan de trabajo previsto en la presente investigación se resume en las siguientes etapas:

- Diseño, montaje y puesta a punto de una instalación experimental en la que se obtengan datos reproducibles y precisos.
- Desarrollo y puesta a punto de las técnicas analíticas necesarias para la caracterización de catalizadores e identificación cualitativa y cuantitativa de los productos de reacción y catalizadores utilizados.
- Preparación de catalizadores basados en las zeolitas mordenita y ZSM-5, modificados adecuadamente con componentes activos para su uso en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> (Cu, Co, Ni, Mn, Fe).
- Preparación de catalizadores con cocationes metálicos (Ca<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Pd<sup>2+</sup>), con objeto de incrementar su resistencia a la desactivación por acción de vapor de agua y de SO<sub>2</sub>.
- Estudio de la reacción de reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con los catalizadores preparados, a partir de diversas fuentes de óxidos de nitrógeno.



### **3. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.**

---



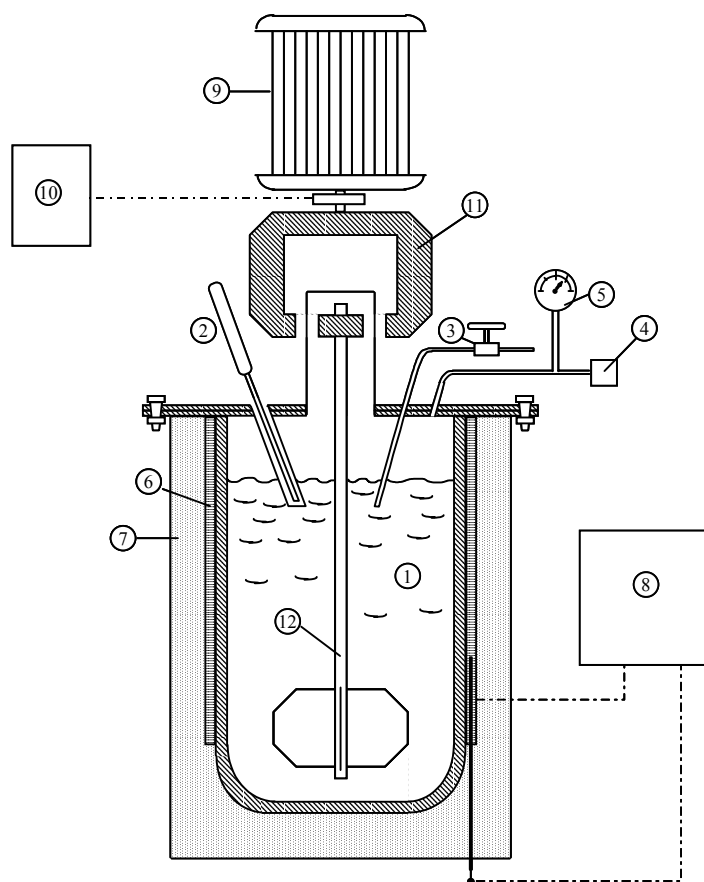
### **3.1. REACTOR DE SÍNTESIS DE ZEOLITA ZSM-5.**

La zeolita ZSM-5 en su forma sódica, se sintetizó en un reactor AUTOCLAVE ENGINEERS, como el representado en la Figura 3.1.

Constaba de un recipiente de acero inoxidable de forma cilíndrica, de un litro de capacidad, provisto de un sistema de agitación con control mecánico de la velocidad de giro entre 0 y 2000 rpm, y un sistema de calefacción, consistente en un horno cilíndrico de acero inoxidable, que proporcionaba una potencia máxima de 1000 vatios.

La cabeza del reactor disponía de tres bocas metálicas destinadas a:

- La medida de la temperatura de síntesis mediante la inserción de un termopar tipo K.
- El control y medida de la presión en el reactor mediante un manómetro tipo Bourdon y una válvula de seguridad.
- La toma de muestras a través de una válvula de bola.



**Figura 3.1. Reactor para la síntesis de zeolita ZSM-5**

- |                          |                               |
|--------------------------|-------------------------------|
| 1. Medio de reacción     | 7. Aislante térmico           |
| 2. Termopar              | 8. Controlador de temperatura |
| 3. Toma de muestras      | 9. Motor eléctrico            |
| 4. Válvula de seguridad  | 10. Regulador de revoluciones |
| 5. Indicador de presión  | 11. Imán                      |
| 6. Resistencia eléctrica | 12. Agitador                  |

### **3.2. INSTALACIÓN PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA.**

Los experimentos de reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$ , con catalizadores basados en zeolitas se llevaron a cabo en la instalación experimental que se esquematiza en la Figura 3.2. Básicamente está constituida por tres partes, bien diferenciadas:

- Sistema de alimentación.
- Sistema de reacción.
- Sistema de recogida y análisis de los productos de reacción.

#### **3.2.1. Sistema de alimentación.**

Constituido por cuatro líneas de flujo continuo, análogas e independientes, para la alimentación de los gases  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , He e hidrocarburo. Tanto el hidrocarburo como los óxidos de nitrógeno se alimentaban desde una botella que contenía el gas a presión elevada, mientras que el oxígeno y el helio procedían de una canalización general de gases. Cada una de las cuatro líneas disponía del correspondiente manorreductor, “bypass”, filtro de malla metálica (F), controlador indicador de caudal másico (FIC) y válvula antirretorno (VR), que impedía la posible inversión del flujo de los gases. Las cuatro líneas se unían en un mezclador, al que precedía una válvula de seguridad de bola y muelle regulable (VS).

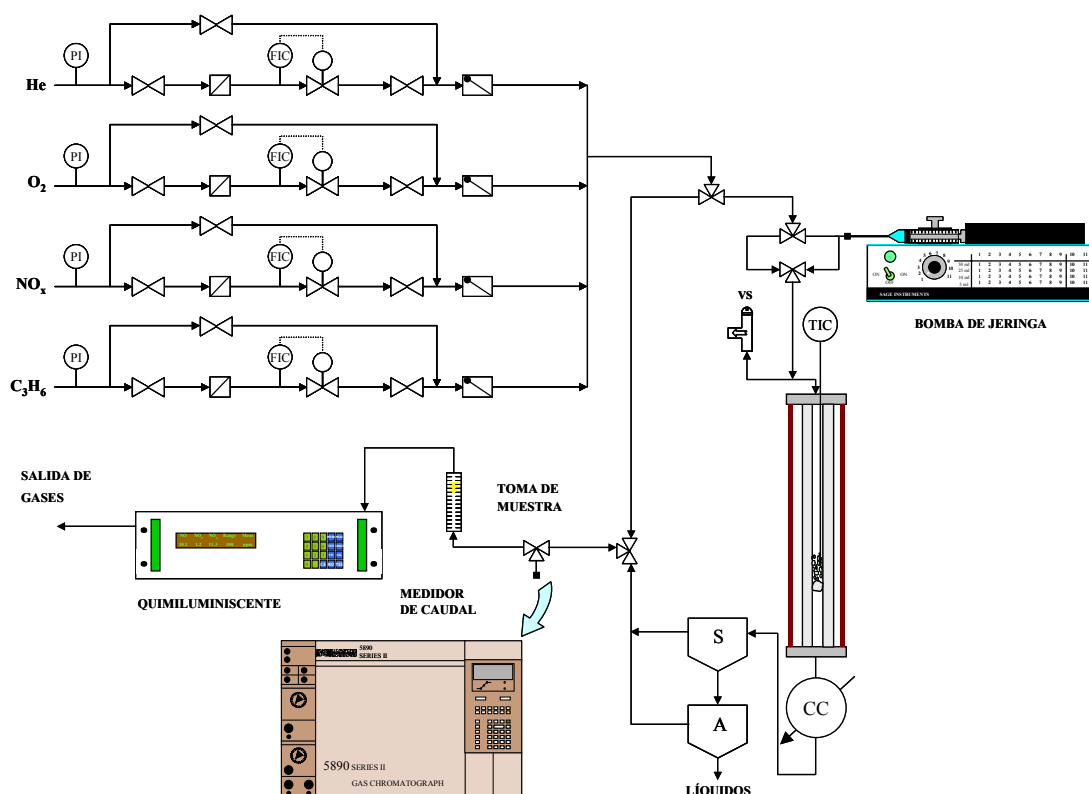
Los controladores másicos, de la marca Brooks Instruments (modelo 5850E para el helio y modelo 5850S para el resto de gases), estaban constituidos por un sensor de conductividad térmica, un indicador controlador y una electroválvula.

#### **3.2.2. Sistema de reacción.**

El sistema de reacción estaba constituido por un reactor tubular de lecho fijo y flujo descendente, construido en acero inoxidable, de 4 mm de diámetro interno (1/4 de pulgada) y 72 cm de longitud. En la parte superior se insertaba horizontalmente la conducción de entrada de reaccionantes y verticalmente un segundo acceso que permitía introducir un termopar (TI), el cual podía desplazarse longitudinalmente a fin de medir el perfil axial de temperaturas en el interior del lecho catalítico.

El catalizador, soportado sobre una pequeña capa de lana de vidrio, se situaba en la parte media del reactor. La parte superior del mismo, libre de catalizador, servía para la precalificación del gas reaccionante.

La calefacción del reactor se conseguía mediante un horno eléctrico cilíndrico constituido por una única unidad calefactora. La medida de la temperatura del lecho catalítico se realizaba mediante un termopar de Chromel-Alumel (tipo K). Para el control de la misma se disponía de otro termopar similar al anterior conectado a un controlador de temperatura de acción proporcionada, integral y derivada (TIC) con programación de rampas de temperatura de la marca Eurotherm. Éste a su vez se conectaba a la unidad calefactora permitiendo regular, de este modo, la potencia eléctrica. De este modo se conseguían, prácticamente, la inexistencia de gradientes radiales de temperatura y oscilaciones de temperatura longitudinales en el lecho catalítico inferiores a 4 °C.



**Figura 3.2. Instalación experimental para la reacción de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.**

### 3.2.3. Sistema de recogida y análisis de los productos.

A la salida del reactor, el efluente atravesaba un cambiador de calor (CC) por el que circulaba líquido refrigerante procedente de una unidad de frío. En él se condensaban los posibles productos líquidos que se recogían en un separador gas-líquido (S), que a su vez descargaba en un acumulador a presión atmosférica (A).

La corriente gaseosa resultante de dicho separador se analizaba periódicamente en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard (modelo 5890-Series II), mediante inyección con una jeringa de gases de 1 ml. (Hewlett-Packard). Las muestras del gas procedente del reactor eran recogidas en un punto de toma de muestras colocado a la salida del reactor y posteriormente inyectadas para su análisis en uno de los puertos del cromatógrafo.

La corriente gaseosa pasaba a continuación por un rotámetro marca AALBORG (caudal máximo: 300 ml. de He medidos en condiciones normales) que medía en todo momento el caudal que estaba atravesando la instalación. Por último la corriente llegaba a un equipo analizador de NO/NO<sub>x</sub> por quimiluminiscencia, marca ECO PHYSICS, modelo CLD 700 EL ht, que medía la concentración de óxidos de nitrógeno presentes en la corriente de salida.

La introducción de agua en algunos de los experimentos de este trabajo se llevó a cabo con ayuda de una bomba de jeringa (SAGE Instruments, 341B), situada a la entrada del reactor.

En el apartado 9.1 de esta memoria se detallan las condiciones de realización de los análisis.





#### **4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO.**

---



#### **4.1. PRODUCTOS EMPLEADOS.**

##### **4.1.1. Gases.**

- Argón, envasado en botellas de acero a 200 bares, pureza superior al 99,999%, CARBUROS METALICOS.
- Helio, envasado en botellas de acero a 200 bares, pureza superior al 99,5%, PRAXAIR.

- Mezcla hidrógeno-argón, envasado en botellas de acero a 200 bares (17,5% en volumen de  $H_2$ ), CARBUROS METALICOS.
- Mezcla óxido nítrico-helio, envasado en botellas de aluminio a 150 bares (4% en volumen de NO, 0,1% en volumen de  $NO_2$ ), CARBUROS METALICOS.
- Mezcla óxido nitroso-helio, envasado en botellas de aluminio a 160 bares (4% en volumen de  $N_2O$ ), CARBUROS METALICOS.
- Mezcla óxido nitroso-óxido nítrico-helio, envasado en botellas de aluminio a 160 bares (2% en volumen de NO, 1% en volumen de  $N_2O$ ), CARBUROS METALICOS.
- Mezcla propeno-helio envasado en botellas de acero a 92 bares (4% en volumen de propeno), PRAXAIR.
- Oxígeno, envasado en botellas de acero a 200 bares, PRAXAIR.

#### **4.1.2. Gases licuados.**

- Amoníaco, pureza superior al 99,995%, CARBUROS METALICOS.

#### **4.1.3. Zeolitas.**

- Zeolita NaZSM-5, relación Si/Al = 20, sintetizada en nuestros laboratorios.
- Zeolita Na-Mordenita C500-11 lote V494-13FD, suministrada por PQ Corporation.

#### **4.1.4. Productos químicos.**

- Ácido clorhídrico, HCl 35% volumen, PANREAC.
- Ácido fluorhídrico,  $H_2F_2$  40% volumen, PANREAC.

- Ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pureza superior al 98%, MERCK.
- Acetato de cobalto (II) tetrahidratado,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , pureza superior al 99%, PANREAC.
- Acetato de cobre (II) hidratado,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , pureza superior al 99%, PANREAC.
- Acetato de manganeso (II) tetrahidratado,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , pureza superior al 99%, PANREAC.
- Agua destilada y desionizada obtenida en nuestros laboratorios, conductividad  $< 1 \mu\text{S}$ .
- Cloruro de hierro (III) hexahidratado,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , pureza superior al 97%, PANREAC.
- Etanol comercial,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , 96% v/v, PANREAC.
- Nitrato de calcio tetrahidratado,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , pureza superior al 98%, PANREAC.
- Nitrato de paladio (II) dihidratado,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pureza superior al 99%, ALDRICH.
- Nitrato de plata,  $\text{AgNO}_3$ , pureza superior al 99%, PANREAC.
- Nitrato de níquel (II) hexahidratado,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , pureza superior al 99%, PANREAC.
- Silicato sódico neutro (27%  $\text{SiO}_2$ , 8%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 65%  $\text{H}_2\text{O}$ ), MERCK.
- Sulfato de aluminio,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , PANREAC.

## 4.2. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.

Los catalizadores utilizados en esta investigación estaban constituidos por zeolita (mordenita, ZSM-5) en su forma sódica o ácida y uno o dos metales. El método de preparación consistía fundamentalmente en la incorporación de la función ácida y metálica a la zeolita en forma sódica. En la Figura 4.1 se esquematizan las etapas implicadas en el método y que se describen a continuación.

### 4.2.1. Síntesis de la zeolita ZSM-5.

Las zeolitas ZSM-5 utilizadas en la presente investigación se sintetizaron mediante un procedimiento desarrollado en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid (*Costa y col.*, 1987; *Uguina y col.*, 1995), que empleaba silicato sódico neutro (27% en peso de  $\text{SiO}_2$  y 8% en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) y sulfato de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) como fuentes de silicio y aluminio respectivamente, y etanol comercial como promotor.

Para ello, se prepararon por separado dos disoluciones: una básica con el silicato sódico y otra ácida con el sulfato de aluminio y el ácido sulfúrico necesario para establecer la relación  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  en el valor deseado. A continuación, se vertía la disolución ácida sobre la básica y se mantenía la mezcla en vigorosa agitación durante aproximadamente cinco minutos. En este momento se añadía una tercera disolución que contenía el promotor (etanol) en la proporción necesaria. El gel así preparado se introducía en el reactor de síntesis esquematizado en la Figura 3.1 manteniendo las siguientes condiciones de reacción: ( $T^a = 180\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $N = 500\text{ rpm}$ ;  $t = 12\text{ horas}$ ). Finalmente, la zeolita obtenida en forma sódica, se lavaba con agua desionizada, se secaba ( $120\text{ }^\circ\text{C}$ ) y se calcinaba ( $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) antes de proceder a su caracterización mediante difracción de Rayos X, tal y como se detalla en el apartado 4.3.2 de la presente memoria.

### 4.2.2. Incorporación de funciones: ácida y metálica.

#### i) *Función ácida.*

La función ácida del catalizador la proporcionaba la propia zeolita gracias a sus centros ácidos. Estos centros ácidos se conseguían sustituyendo el catión  $\text{Na}^+$ ,

que compensa la deficiencia de carga producida por la sustitución parcial de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en la estructura de la zeolita, por  $\text{H}^+$ . El método seleccionado fue el intercambio iónico con ácido clorhídrico (Dorado, 1998). La zeolita se ponía en contacto con una disolución de HCl 0,6 N en una proporción de 25 ml. disol./g. zeolita seca a 25 °C, agitando durante 2 horas. Posteriormente, la zeolita era filtrada y lavada hasta prueba negativa de cloruros, lo que se comprobaba mediante la adición de unas gotas de una disolución saturada de nitrato de plata. Por último, la zeolita se secaba en estufa a 120 °C durante 14 horas.

ii) *Función metálica.*

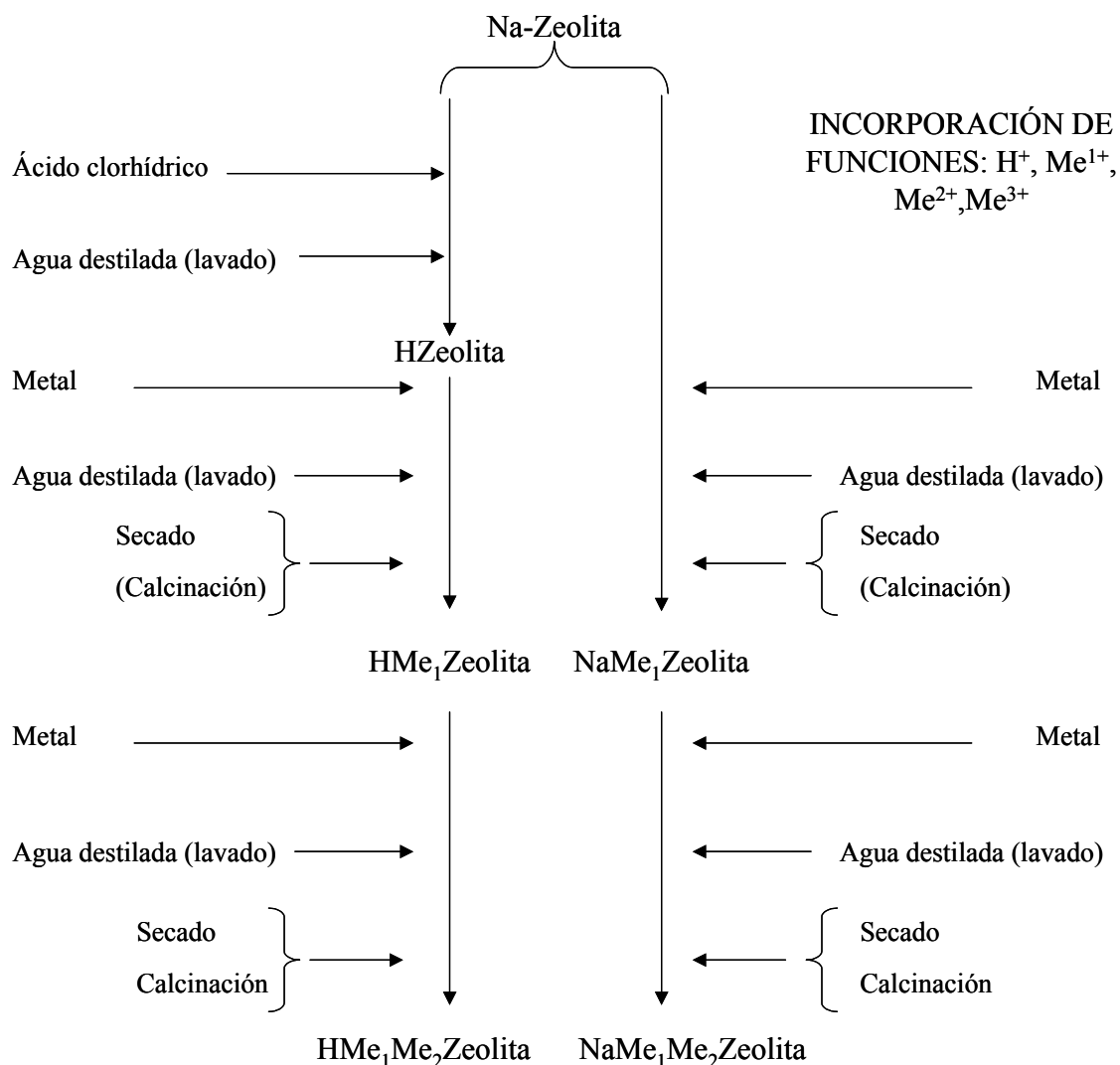
Para la introducción de la función metálica se utilizó la técnica de intercambio iónico (Sachtler y Zhang, 1993). Esta técnica consistía en poner en contacto el catalizador sólido con una disolución acuosa de una especie catiónica del metal que se deseaba introducir en el catalizador, durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Las variables que afectaban al grado de intercambio son: la concentración de la especie catiónica del metal en la disolución inicial ( $C_0$ ), la relación entre el volumen de disolución y la masa de catalizador ( $V_d/M_c$ ) y la temperatura ( $T_{II}$ ).

El procedimiento operativo fue el siguiente: se añadía al catalizador sólido la disolución de concentración  $C_0$ , y relación  $V_d/M_c$  variables, manteniéndose en agitación a la temperatura  $T_{II}$  durante catorce horas (tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio). Posteriormente, se filtraba en una placa porosa a vacío, lavando la torta resultante repetidas veces con agua desionizada para eliminar la disolución que quedaba retenida en los poros de la zeolita. A continuación el catalizador se secaba en estufa a 120 °C durante 14 horas. El procedimiento completo se repitió dos veces para algunos catalizadores. Los valores seleccionados en nuestro caso fueron los siguientes:

$$C_0 = 0,1 \text{ N.}$$

$$V_d/M_c = 25 \text{ ml./g.}$$

$$T_{II} = 30\text{-}80 \text{ °C.}$$



**Figura 4.1. Esquema de preparación del catalizador.**

*iii) Calcinación.*

La preparación del catalizador utilizado en esta investigación requería dos calcinaciones, (una, para la preparación de la zeolita y otra tras la incorporación de la función metálica), con el fin de conseguir su estabilidad térmica. En ambos casos la calcinación se realizó en mufla con atmósfera estática de aire a la temperatura y tiempo deseados.



### 4.2.3. Catalizador base.

Inicialmente se estableció un método de preparación y composición del catalizador base, sobre el cual se fueron estudiando las distintas variables. A continuación se describe su método de preparación.

#### *Composición:*

- Zeolita mordenita en forma sódica de relación Si/Al = 7,5.
- Contenido en níquel: 2,4% en peso.

#### *Funciones ácida y metálica:*

- Ácida: intercambio iónico con ácido clorhídrico, según se describe en el apartado 4.2.2.
- Metálica: intercambio iónico con el complejo acuoso de níquel  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , según se describe en el apartado 4.2.2.
- Calcinación en mufla a 550 °C durante 4 horas.

## 4.3. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES.

### 4.3.1. Relación Si/Al y contenido metálico.

La relación Si/Al de la zeolita mordenita venía dada por especificación del fabricante siendo dicho valor de 7,5. La de la zeolita ZSM-5 era de 20.

El contenido metálico de las zeolitas se determinó por espectrofotometría de absorción atómica, utilizando para ello un equipo de la marca VARIAN, modelo SpectrAA 220. Los análisis se realizaron, previa disgregación de las muestras sólidas con HF y posterior dilución con agua desionizada, en las condiciones que se muestran en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1. Condiciones de análisis elemental por espectrofotometría de absorción atómica**

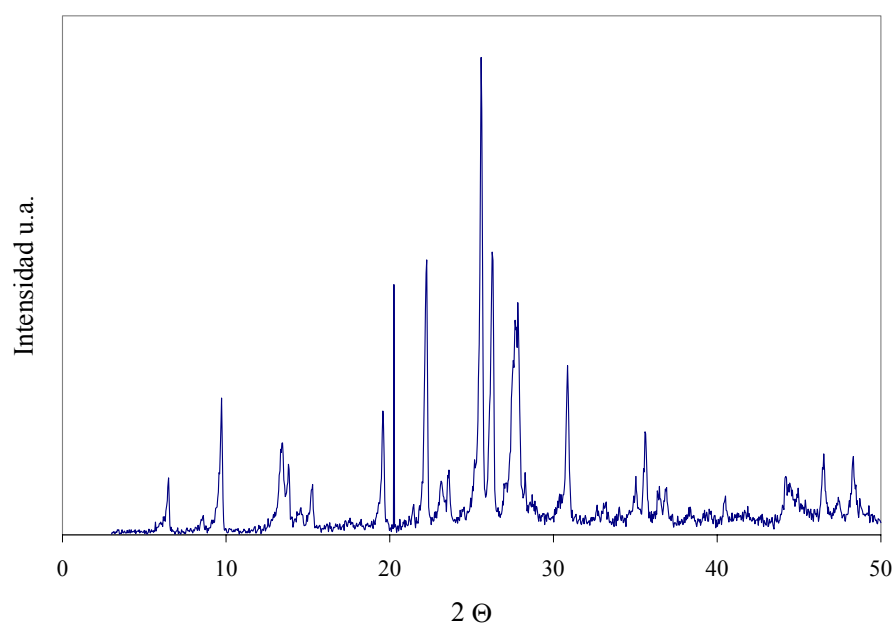
Elemento	Intensidad (mA)	Longitud de onda (nm)	Llama
Aluminio	10	309,3	Óxido nitroso -acetileno
Calcio	10	422,7	Óxido nitroso -acetileno
Cobalto	8	240,7	Aire-acetileno
Cobre	5	324,7	Aire-acetileno
Hierro	8	248,3	Aire-acetileno
Manganeso	5	279,5	Óxido nitroso -acetileno
Níquel	4	232,0	Aire-acetileno
Paladio	5	247,6	Aire-acetileno
Plata	4	328,1	Aire-acetileno
Silicio	10	251,6	Óxido nitroso -acetileno
Sodio	5	589,0	Aire-acetileno

**4.3.2. Cristalinidad de las zeolitas.**

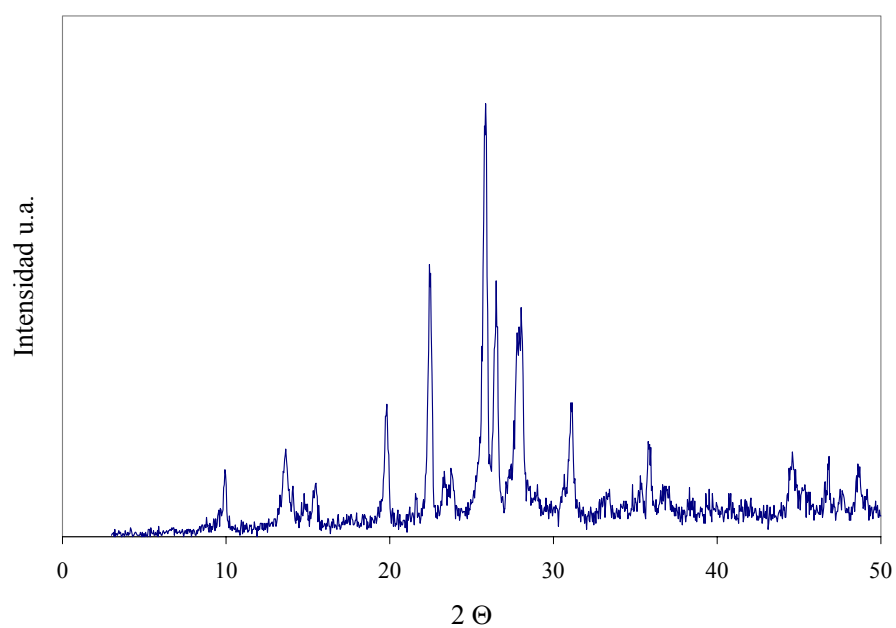
Se empleó la técnica de difracción de Rayos X para medir la cristalinidad de las zeolitas utilizadas e identificar las fases cristalinas del metal hidrogenante en el catalizador, (*Tomas y Aranguren, 1988; Satterfield, 1980*). Para ello, se utilizó un difractómetro de polvo PHILIPS, modelo PW 1710. La determinación del porcentaje de fase cristalina en las zeolitas se realizó en función de la altura principal de difracción de las mismas ( $2\theta = 25,6^\circ$ ), comparándolas con la correspondiente a una zeolita patrón de cristalinidad 100%. Se seleccionaron los siguientes parámetros:

- Tamaño de paso:  $0,01^\circ$  de  $2\theta$
- Tiempo de conteo por paso: 1 s
- Intervalo de barrido ( $2\theta$ ):  $3^\circ - 50^\circ$

A modo de ejemplo, en las Figuras 4.2 y 4.3 se muestran los difractogramas de las zeolitas mordenita sódica comercial (Na-MOR) e intercambiada con cobalto, respectivamente.



**Figura 4.2. Difractograma de Na-MOR.**



**Figura 4.3. Difractograma de Na-Co<sub>280</sub>-MOR.**

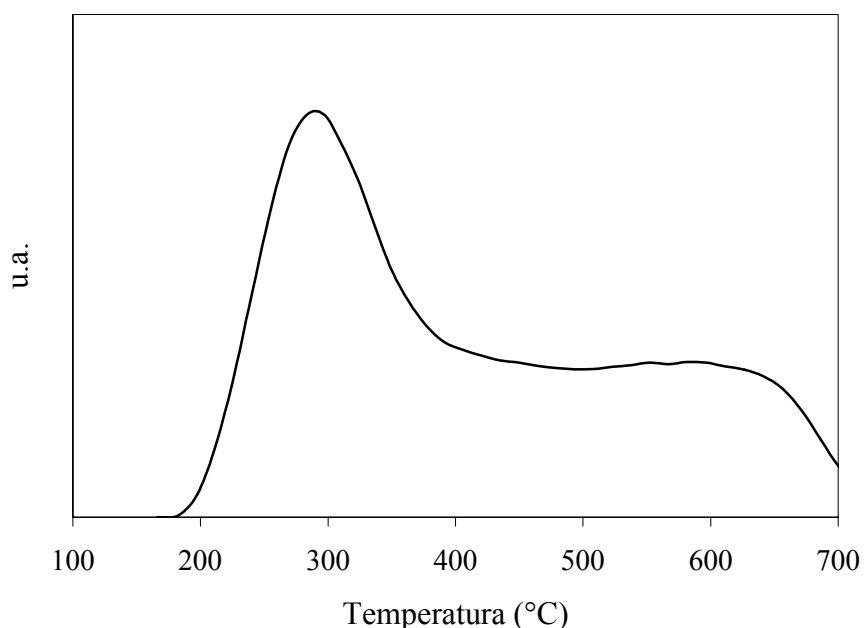
#### 4.3.3. Propiedades ácidas.

La desorción térmica programada es una técnica que permite determinar el número, tipo y fuerza de los centros activos presentes en la superficie de un

catalizador por medida de la cantidad desprendida de un compuesto, previamente adsorbido a diferentes temperaturas. En esta investigación se utilizó amoníaco, como molécula sonda, para caracterizar los centros ácidos del catalizador. Dicho compuesto tiene carácter básico y es accesible a los microporos de la zeolita.

Para la realización de los análisis se utilizó un equipo (Modelo TPD/TPR 2900 Analyzer, Micromeritics) que constaba de un sistema de control de temperatura de las líneas de gases, detector de conductividad térmica y válvulas de gases; un sistema de control de temperatura del horno de calefacción; medidores de flujo; panel de control de presión y flujo de gases y un bucle calibrado para la inyección controlada de distintos gases o vapores en la muestra.

El procedimiento utilizado consistía en degasificar previamente la muestra con un flujo de helio, calentando la muestra hasta 560 °C con una velocidad de calefacción de 15 °C/min. y manteniéndola a esta temperatura durante 30 minutos. A continuación se enfriaba hasta 180 °C, temperatura a la cual se hacía pasar a través de la muestra una corriente de amoníaco durante 15 minutos. Posteriormente, se mantenía la muestra en flujo de helio a 180 °C durante una hora, a fin de eliminar el amoníaco débilmente retenido en la muestra (fisiadsorbido). Por último, se comenzaba la desorción (TPD), calentando la muestra en el mismo flujo de helio hasta 900 °C, con una velocidad de calefacción de 15 °C/min., manteniéndolo a esta temperatura durante 30 minutos. Las cantidades de amoníaco desorbidas, en esta última etapa, se medían continuamente en un detector de conductividad térmica. Dichas cantidades combinadas con el factor estequiométrico y la temperatura a la que se producía esta desorción permitía obtener el número y la fuerza de los centros activos. A modo de ejemplo, en la Figura 4.4 se muestra la curva de desorción térmica (TPD) de amoníaco de un catalizador utilizado en la presente investigación.



**Figura 4.4. TPD de amoníaco para el catalizador Na-Cu130-MOR (2,3% de cobre)**

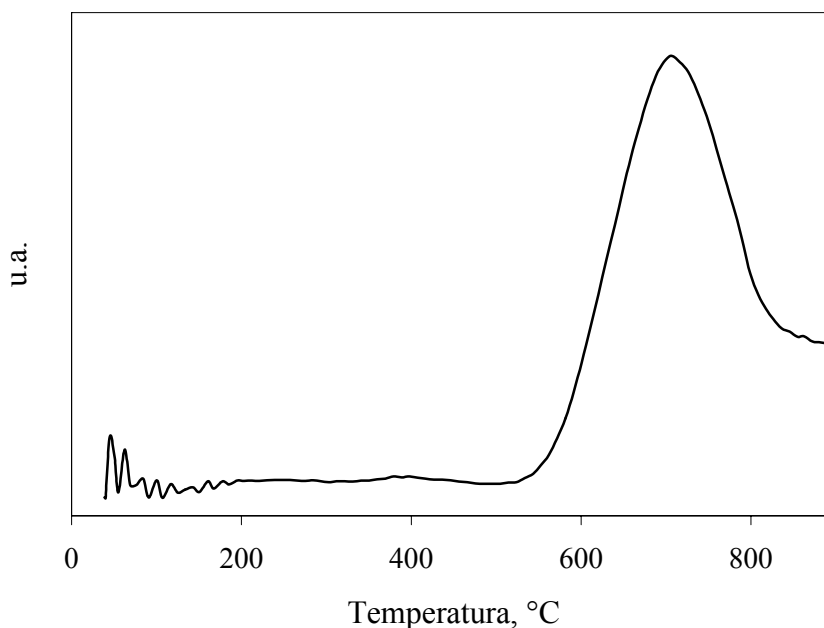
#### 4.3.4. Grado de reducción.

El principio de la reducción térmica programada (TPR) es muy similar al TPD, excepto que sobre el catalizador fluye un gas reductor diluido (17,5% hidrógeno, 82,5% argón), en lugar de un gas portador inerte. La muestra se calentaba a velocidad constante y el consumo de gas reductor se medía con detector de conductividad térmica. Dependiendo de la reducibilidad de las especies presentes sobre la superficie catalítica, se obtenían uno o más máximos de consumo de gas portador a temperaturas características. Esta técnica se utilizó para determinar temperaturas de reducción y comparar la reducibilidad de la fase metálica en distintos catalizadores.

El aparato utilizado para realizar las medidas de TPR fue el mismo que el descrito en el apartado anterior. El procedimiento utilizado consistía en efectuar una desgasificación previa del catalizador en flujo de argón calentando la muestra hasta una temperatura de 560 °C, con una velocidad de calefacción de 20 °C/min. El catalizador se mantenía a esta temperatura durante 30 minutos. A continuación se enfriaba hasta temperatura ambiente y se sustituía el flujo de argón por la mezcla

hidrógeno-argón iniciando la calefacción a una velocidad de 20 °C/min. hasta 900 °C. El consumo de hidrógeno en la corriente gaseosa que abandonaba la muestra se registraba continuamente.

En la Figura 4.5 se presenta a modo de ejemplo la curva de reducción térmica (TPR) de un catalizador intercambiado con un 3,0% de cobalto.



**Figura 4.5. TPR del catalizador Na-Co130-MOR (3,0% de cobalto).**

#### **4.4. PROCEDIMIENTO.**

##### **4.4.1. Variables de operación.**

En cada experimento se fijaron y midieron las siguientes variables:

- **Catalizador.**

*Masa, W.*

*Diámetro de partícula, D<sub>p</sub> (mm).*

*Composición:*

Relación atómica Si/Al de la zeolita, Si/Al.

Porcentaje de metal,  $W_{Me}$  (% peso), donde Me: Co, Cu, Fe, Mn, Ni (y Ag, Ca y Pd, para los catalizadores intercambiados con dos metales).

*Introducción de la función metálica:*

Relación  $V_d/M_c$ .

Temperatura de intercambio,  $T_{II}$  (°C).

Concentración de disolución  $C_0$ , (eq./l.).

*Condiciones de calcinación del catalizador:*

Temperatura,  $T_C$  (°C).

Tiempo,  $t_C$  (h.).

*Condiciones de activación:*

Temperatura,  $T_A$  (°C).

Tiempo,  $t_A$  (h.).

- **Condiciones de reacción**

*Temperatura,  $T_R$  (°C).*

*Tiempo,  $t_R$  (h.).*

*Tiempo espacial, GSHV ( $h^{-1}$ .).*

En primer lugar se procedía a la activación del catalizador y posteriormente se iniciaba la reacción de reducción catalítica selectiva manteniendo constantes las variables de operación, previamente seleccionadas.

#### **4.4.2. Activación del catalizador.**

El catalizador, libre de humedad, era pesado y colocado en el reactor sobre una capa de lana de vidrio. A continuación se hacía pasar el flujo de helio requerido y se iniciaba la calefacción del horno, hasta alcanzar la temperatura deseada. Ésta se mantenía el tiempo deseado.

#### **4.4.3. Reacción de reducción catalítica selectiva.**

Finalizada la activación, se llevaba el horno a la temperatura de reacción. Una vez alcanzada ésta, se alimentaban junto con el helio el resto de los gases de reacción con los caudales deseados. Para comprobar que el régimen estacionario había sido alcanzado, se medía el flujo gaseoso hasta que éste permanecía constante.

A lo largo de cada experimento, se anotaban el caudal de gases y la temperatura del lecho, comprobando que el gradiente longitudinal de temperatura en el mismo era inferior a 2 °C. Los productos de reacción, todos ellos gaseosos, se analizaron en continuo empleando un equipo de quimiluminiscencia y periódicamente, mediante la técnica de cromatografía de gases, tal y como se detalla en el apartado 9.1 del Apéndice.

Los cálculos realizados en cada experimento a partir de estos datos se detallan en el apartado 9.2 del Apéndice.



## **5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.**

---



En las tablas que se presentan a continuación se indican los resultados experimentales alcanzados en la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno, sobre catalizadores tipo zeolita. En ellas se indica el tipo de catalizador, la composición del alimento, las condiciones de operación empleadas y la distribución de productos del efluente del reactor. Asimismo, se indican los parámetros de reacción obtenidos, definidos de la siguiente forma:

- En el caso de emplear NO como alimento:

$$\text{Conversión de NO (\%)} = x_{\text{NO}} = \frac{[\text{NO}]_{\text{entrada reactor}} - [\text{NO}]_{\text{salida reactor}}}{[\text{NO}]_{\text{entrada reactor}}} * 100 \quad (1)$$

$$\text{Selectividad hacia NO}_2 \text{ (\%)} = \frac{[\text{NO}_2]_{\text{salida reactor}} - [\text{NO}_2]_{\text{entrada reactor}}}{[\text{NO}]_{\text{entrada reactor}} - [\text{NO}]_{\text{salida reactor}}} * 100 \quad (2)$$

$$\text{Rendimiento a NO}_2 \text{ (\%)} = \frac{\text{Selectividad } [\text{NO}_2] \cdot \text{Conversión } [\text{NO}]}{100} \quad (3)$$

$$\text{Selectividad hacia N}_2\text{O (\%)} = \frac{2 * ([\text{N}_2\text{O}]_{\text{salida reactor}} - [\text{N}_2\text{O}]_{\text{entrada reactor}})}{[\text{NO}]_{\text{entrada reactor}} - [\text{NO}]_{\text{salida reactor}}} * 100 \quad (4)$$

$$\text{Rendimiento a N}_2\text{O (\%)} = \frac{\text{Selectividad } [\text{N}_2\text{O}] \cdot \text{Conversión } [\text{NO}]}{100} \quad (5)$$

$$\text{Selectividad hacia N}_2 \text{ (\%)} = \frac{2 * ([\text{N}_2]_{\text{salida reactor}} - [\text{N}_2]_{\text{entrada reactor}})}{[\text{NO}]_{\text{entrada reactor}} - [\text{NO}]_{\text{salida reactor}}} * 100 \quad (6)$$

$$\text{Rendimiento a N}_2 \text{ (\%)} = \frac{\text{Selectividad } [\text{N}_2] \cdot \text{Conversión } [\text{NO}]}{100} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{Balance de Nitrógeno (\%)} = & \left( \frac{2 * ([\text{N}_2]_{\text{salida reactor}} - [\text{N}_2]_{\text{entrada reactor}})}{[\text{NO}]_{\text{entrada reactor}}} + \right. \\ & + \frac{2 * ([\text{N}_2\text{O}]_{\text{salida reactor}} - [\text{N}_2\text{O}]_{\text{entrada reactor}})}{[\text{NO}]_{\text{entrada reactor}}} + \\ & \left. + \frac{[\text{NO}_2]_{\text{salida reactor}} - [\text{NO}_2]_{\text{entrada reactor}}}{[\text{NO}]_{\text{entrada reactor}}} + \frac{[\text{NO}]_{\text{salida reactor}}}{[\text{NO}]_{\text{entrada reactor}}} \right) * 100 \end{aligned} \quad (8)$$

- En el caso de emplear  $N_2O$  como alimento:

$$\text{Conversión de } N_2O \text{ (\%)} = x_{N_2O} = \frac{[N_2O]_{\text{entrada reactor}} - [N_2O]_{\text{salida reactor}}}{[N_2O]_{\text{entrada reactor}}} * 100 \quad (9)$$

$$\text{Selectividad hacia } NO_2 \text{ (\%)} = \frac{[NO_2]_{\text{salida reactor}} - [NO_2]_{\text{entrada reactor}}}{2 * ([N_2O]_{\text{entrada reactor}} - [N_2O]_{\text{salida reactor}})} * 100 \quad (10)$$

$$\text{Rendimiento a } NO_2 \text{ (\%)} = \frac{\text{Selectividad } [NO_2] \cdot \text{Conversión } [N_2O]}{100} \quad (11)$$

$$\text{Selectividad hacia } NO \text{ (\%)} = \frac{[NO]_{\text{salida reactor}} - [NO]_{\text{entrada reactor}}}{2 * ([N_2O]_{\text{entrada reactor}} - [N_2O]_{\text{salida reactor}})} * 100 \quad (12)$$

$$\text{Rendimiento a } NO \text{ (\%)} = \frac{\text{Selectividad } [NO] \cdot \text{Conversión } [N_2O]}{100} \quad (13)$$

$$\text{Selectividad hacia } N_2 \text{ (\%)} = \frac{[N_2]_{\text{salida reactor}} - [N_2]_{\text{entrada reactor}}}{[N_2O]_{\text{entrada reactor}} - [N_2O]_{\text{salida reactor}}} * 100 \quad (14)$$

$$\text{Rendimiento a } N_2 \text{ (\%)} = \frac{\text{Selectividad } [N_2] \cdot \text{Conversión } [N_2O]}{100} \quad (15)$$

$$\begin{aligned}
 \text{Balance de Nitrógeno (\%)} = & \left( \frac{[\text{N}_2]_{\text{salida reactor}} - [\text{N}_2]_{\text{entrada reactor}}}{[\text{N}_2\text{O}]_{\text{entrada reactor}}} + \right. \\
 & + \frac{[\text{NO}]_{\text{salida reactor}} - [\text{NO}]_{\text{entrada reactor}}}{2 * ([\text{N}_2\text{O}]_{\text{entrada reactor}})} + \\
 & \left. + \frac{[\text{NO}_2]_{\text{salida reactor}} - [\text{NO}_2]_{\text{entrada reactor}}}{2 * ([\text{N}_2\text{O}]_{\text{entrada reactor}})} + \frac{[\text{N}_2\text{O}]_{\text{salida reactor}}}{[\text{N}_2\text{O}]_{\text{entrada reactor}}} \right) * 100
 \end{aligned} \quad (16)$$

$$\text{Conversión de } \text{C}_3\text{H}_6 \text{ (\%)} = x_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{entrada reactor}} - [\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{salida reactor}}}{[\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{entrada reactor}}} * 100 \quad (17)$$

$$\text{Selectividad hacia } \text{CO}_2 \text{ (\%)} = \frac{([\text{CO}_2]_{\text{salida reactor}} - [\text{CO}_2]_{\text{entrada reactor}})}{3 * ([\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{entrada reactor}} - [\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{salida reactor}})} * 100 \quad (18)$$

$$\text{Rendimiento a } \text{CO}_2 \text{ (\%)} = \frac{\text{Selectividad } [\text{CO}_2] \cdot \text{Conversión } [\text{C}_3\text{H}_6]}{100} \quad (19)$$

$$\text{Selectividad hacia } \text{CO} \text{ (\%)} = \frac{([\text{CO}]_{\text{salida reactor}} - [\text{CO}]_{\text{entrada reactor}})}{3 * ([\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{entrada reactor}} - [\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{salida reactor}})} * 100 \quad (20)$$

$$\text{Rendimiento a } \text{CO} \text{ (\%)} = \frac{\text{Selectividad } [\text{CO}] \cdot \text{Conversión } [\text{C}_3\text{H}_6]}{100} \quad (21)$$

$$\begin{aligned}
 \text{Balance de Carbono (\%)} = & \left( \frac{[\text{CO}_2]_{\text{salida reactor}} - [\text{CO}_2]_{\text{entrada reactor}}}{3 * [\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{entrada reactor}}} + \right. \\
 & + \frac{[\text{CO}]_{\text{salida reactor}} - [\text{CO}]_{\text{entrada reactor}}}{3 * [\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{entrada reactor}}} + \frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{salida reactor}}}{[\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{entrada reactor}}} \left. \right) * 100
 \end{aligned} \quad (22)$$

## **5.1. EXPERIMENTOS PREVIOS.**

### **5.1.1. Repetibilidad de los resultados.**

Se realizaron tres series de once experimentos con el mismo catalizador variando la temperatura y manteniendo constantes las condiciones de operación.

Los valores de las variables utilizadas y los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 5.1 a 5.3.

### **5.1.2. Experimentos con Na-MOR y Na-ZSM-5.**

Con el fin de determinar la posible actividad catalítica de las zeolitas mordenita y ZSM-5 en forma sódica, se realizaron dos series de once experimentos, variando la temperatura y utilizando Na-MOR y Na-ZSM-5 como catalizador.

Los valores de las variables utilizadas y los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 5.4 y 5.5.

### **5.1.3. Influencia de las etapas de transferencia de materia externa.**

Con objeto de comprobar, para las condiciones de operación seleccionadas en el presente trabajo, la influencia de la etapa de difusión externa se realizaron tres series de once experimentos, variando la temperatura, el caudal de alimento entre 100 y 150 ml./min. y el peso de catalizador entre 0,2 y 0,3 g., manteniendo constante la velocidad espacial ( $GHSV = 15000 \text{ h}^{-1}$ ).

En las Tablas 5.6 a 5.8 se resumen las condiciones de operación empleadas y los resultados obtenidos.

### **5.1.4. Influencia del tipo de catión presente inicialmente en la estructura de la zeolita.**

Con objeto de iniciar el estudio comparativo para los diversos catalizadores ensayados, se realizaron dos series de once experimentos, variando la temperatura y utilizando Na-Ni130-MOR y H-Ni130-MOR.

En las Tablas 5.9 y 5.10 se resumen las condiciones de operación empleadas y los resultados obtenidos.

## **5.2. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**

### **5.2.1. Influencia del contenido en cobre.**

Se realizaron doce series de once experimentos, variando la temperatura, el contenido metálico en el catalizador entre 2,4 y 14,3% y modificando la temperatura de intercambio entre 30 y 80°C.

Los valores de las variables utilizadas y los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 5.11 a 5.22.

### **5.2.2. Influencia del contenido en cobalto.**

Se realizaron doce series de once experimentos, variando la temperatura, el contenido metálico en el catalizador entre 0,5 y 5,0% y modificando la temperatura de intercambio entre 30 y 80°C.

Los valores de las variables utilizadas y los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 5.23 a 5.34.

### **5.2.3. Influencia del contenido en níquel.**

Se realizaron doce series de once experimentos, variando la temperatura, el contenido metálico en el catalizador entre 0,3 y 3,3% y modificando la temperatura de intercambio entre 30 y 80°C.

Los valores de las variables utilizadas y los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 5.35 a 5.46.

### **5.2.4. Influencia del contenido en manganeso.**

Se realizaron doce series de once experimentos, variando la temperatura, el contenido metálico en el catalizador entre 0,3 y 3,7% y modificando la temperatura de intercambio entre 30 y 80°C.



Los valores de las variables utilizadas y los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 5.47 a 5.58.

#### **5.2.5. Influencia del contenido en hierro.**

Se realizaron doce series de once experimentos, variando la temperatura, el contenido metálico en el catalizador entre 0,3 y 4,2% y modificando la temperatura de intercambio entre 30 y 80°C.

Los valores de las variables utilizadas y los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 5.59 a 5.70.

### **5.3. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE COCATIONES.**

Se realizaron doce series de once experimentos en la que se emplearon catalizadores con níquel o cobalto que contenían además Ag, Ca o Pd como cationes.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en las Tablas 5.71 a 5.82.

### **5.4. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES.**

#### **5.4.1. Actividad catalítica en presencia de agua.**

Con objeto de analizar la estabilidad del catalizador seleccionado en la etapa anterior en presencia de agua, se realizaron diez experimentos introduciendo agua en el alimento.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en las Tablas 5.83 a 5.92.

#### **5.4.2. Actividad catalítica en presencia de agua y SO<sub>2</sub>.**

Con objeto de comprobar la actividad catalítica en presencia de agua y SO<sub>2</sub>, se realizaron cuatro series de once experimentos introduciendo agua y SO<sub>2</sub> en el alimento.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en las Tablas 5.93 y 5.96.

## **5.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO $N_2O$ Y MEZCLAS DE $NO$ Y $N_2O$ .**

### **5.5.1. Actividad catalítica empleando $N_2O$ .**

Con objeto de comprobar la actividad catalítica empleando  $N_2O$ , se realizaron dos series de once experimentos introduciendo dicho componente en el alimento.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en las Tablas 5.97 y 5.98.

### **5.5.2. Actividad catalítica empleando mezclas de $NO_2$ y $N$**

Con objeto de comprobar la actividad catalítica empleando  $NO$  y  $N_2O$ , se realizaron dos series de once experimentos introduciendo dicha mezcla en el alimento.

Los resultados obtenidos y los valores de las variables utilizadas se presentan en las Tablas 5.99 y 5.100.

**Tabla 5.1. EXPERIMENTOS PREVIOS.**  
**Repetibilidad de los resultados.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Co $W_{Co}=3,0\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	8,9	12,2	21,6	35,1	65,1	77,7	79,9	78,0	73,3	68,7	60,1

**Tabla 5.2. EXPERIMENTOS PREVIOS.**  
**Repetibilidad de los resultados.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Co $W_{Co}=3,0\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	8,3	13,1	22,1	35,0	65,6	77,6	79,8	77,7	73,3	68,4	59,8

**Tabla 5.3. EXPERIMENTOS PREVIOS.**  
**Repetibilidad de los resultados.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Co $W_{Co}= 3,0\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	8,6	12,8	22,8	35,2	65,4	77,7	80,1	78,4	73,1	68,5	59,8

**Tabla 5.4. EXPERIMENTOS PREVIOS.**  
**Experimento con Na-MOR.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	4,6	3,7	6,2	5,8	6,1	7,7	8,3	4,2	8,1	8,5	6,9

**Tabla 5.5. EXPERIMENTOS PREVIOS.**  
**Experimento con Na-ZSM-5**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20												
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.												
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.												
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500	
<b>Rendimiento</b>												
NO a N <sub>2</sub>	4,6	3,6	5,3	5,7	6,4	6,7	7,3	3,9	7,4	7,1	7,4	

**Tabla 5.6. EXPERIMENTOS PREVIOS.**  
**Influencia de la etapa de transferencia de materia externa.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Co                      W <sub>Co</sub> = 3,0% Temperatura de Intercambio: 30 °C												
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.												
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.												
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500	
<b>Rendimiento</b>												
NO a N <sub>2</sub>	8,9	12,2	21,6	35,1	65,1	77,7	79,9	78,0	73,3	68,7	60,1	

**Tabla 5.7. EXPERIMENTOS PREVIOS.**  
**Influencia de la etapa de transferencia de materia externa.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Co              W <sub>Co</sub> = 3,0% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 100 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,20 g. Caudal de alimento: 100 ml./min.              GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.              C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %              He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):              2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	8,3	12,1	21,2	34,6	65,1	77,3	79,7	77,5	72,7	68,4	59,3

**Tabla 5.8. EXPERIMENTOS PREVIOS.**  
**Influencia de la etapa de transferencia de materia externa.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Co              W <sub>Co</sub> = 3,0% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 150 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,30 g. Caudal de alimento: 150 ml./min.              GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.              C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %              He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):              2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	9,3	13,0	21,7	34,2	65,1	77,7	79,6	78,2	73,4	68,8	60,3

**Tabla 5.9. EXPERIMENTOS PREVIOS.**  
Influencia del tipo de catión presente inicialmente en la estructura de la zeolita.

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ni130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ni $W_{Ni}$ = 2,4% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. $GHSV$ : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. $C_3H_6$ : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	8,5	6,4	4,3	10,6	14,9	27,3	37,0	59,5	79,8	72,0	62,2

**Tabla 5.10. EXPERIMENTOS PREVIOS.**  
Influencia del tipo de catión presente inicialmente en la estructura de la zeolita.

<b>CATALIZADOR:</b> H-Ni130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ni $W_{Ni}$ = 2,5% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. $GHSV$ : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. $C_3H_6$ : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	9,3	10,2	14,2	17,6	27,5	35,8	41,0	43,5	41,5	35,0	28,6

**Tabla 5.11. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en cobre.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Cu130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Cu $W_{Cu} = 3,2\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	9,9	11,0	24,7	53,4	58,9	65,1	68,1	64,3	60,4	57,5	54,8

**Tabla 5.12. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en cobre.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Cu155-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Cu $W_{Cu} = 3,5\%$ Temperatura de Intercambio: 55 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	10,9	16,8	35,0	55,1	59,0	63,4	68,7	65,8	65,0	62,8	58,9



**Tabla 5.13. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
Influencia del contenido en cobre.

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Cu180-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Cu                      W <sub>Cu</sub> = 4,8% Temperatura de Intercambio: 80 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	16,9	24,5	39,7	51,7	55,5	60,2	63,4	68,4	70,7	74,8	57,4

**Tabla 5.14. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
Influencia del contenido en cobre.

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Cu230-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Cu                      W <sub>Cu</sub> = 4,6% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	11,5	13,7	35,4	51,4	59,2	62,0	54,4	48,0	43,9	40,7	35,7

**Tabla 5.15. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en cobre.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Cu255-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Cu $W_{Cu} = 5,0\%$ Temperatura de Intercambio: 55 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	8,1	17,5	31,2	34,0	43,1	53,1	56,9	59,4	61,3	56,9	53,1

**Tabla 5.16. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en cobre.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Cu280-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Cu $W_{Cu} = 8,6\%$ Temperatura de Intercambio: 80 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	14,9	14,6	21,9	28,9	36,3	42,6	44,7	46,4	42,2	38,2	31,4

**Tabla 5.17. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
Influencia del contenido en cobre.

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Cu130-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Cu $W_{Cu}=2,4\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.              GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.              C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %              He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ):              2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	8,0	9,7	41,3	63,4	72,8	76,1	71,9	65,2	62,4	58,4	53,4

**Tabla 5.18. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
Influencia del contenido en cobre.

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Cu155-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Cu $W_{Cu}=2,6\%$ Temperatura de Intercambio: 55 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.              GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.              C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %              He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ):              2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	6,6	6,6	14,3	54,0	71,8	78,9	79,0	73,1	69,1	65,8	59,8

**Tabla 5.19. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en cobre.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Cu180-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Cu $W_{Cu} = 4,4\%$ Temperatura de Intercambio: 80 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.              GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.              C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %              He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ):              2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	1,0	4,0	22,4	63,2	66,4	73,9	73,4	67,5	59,1	59,0	58,1

**Tabla 5.20. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en cobre.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Cu230-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Cu $W_{Cu} = 2,9\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.              GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.              C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %              He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ):              2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	9,8	11,5	17,3	56,9	75,0	72,8	70,6	66,3	61,9	58,5	53,5

**Tabla 5.21. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
Influencia del contenido en cobre.

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Cu255-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Cu $W_{Cu}= 3,7\%$ Temperatura de Intercambio: 55 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.              GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):              2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	13,0	15,0	25,6	62,3	78,5	75,4	74,2	68,9	65,0	58,1	54,0

**Tabla 5.22. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
Influencia del contenido en cobre.

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Cu280-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Cu $W_{Cu}= 14,3\%$ Temperatura de Intercambio: 80 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.              GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):              2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	19,9	20,2	61,5	72,5	77,6	76,8	73,7	69,4	64,8	63,4	56,5

**Tabla 5.23. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en cobalto.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Co $W_{Co} = 3,0\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C												
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h Caudal de helio: 125 ml/min												
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml/min      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> Composición del alimento: NO <sub>x</sub> : 1000 ppm      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ):      2,5 h												
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500	
<b>Rendimiento</b>												
NO <sub>x</sub> a N <sub>2</sub>	8,9	12,2	21,6	35,1	65,1	77,7	79,9	78,0	73,3	68,7	60,1	

**Tabla 5.24. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en cobalto.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co155-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Co $W_{Co} = 3,1\%$ Temperatura de Intercambio: 55 °C												
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml/min.												
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ):      2,5 h.												
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500	
<b>Rendimiento</b>												
NO a N <sub>2</sub>	14,7	16,0	19,2	31,1	57,6	81,4	82,0	78,1	73,9	67,2	58,7	

**Tabla 5.25. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
Influencia del contenido en cobalto.

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co180-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Co                      W <sub>Co</sub> = 3,2% Temperatura de Intercambio: 80 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	25,2	25,1	26,8	56,5	70,0	80,6	84,8	77,5	73,3	71,2	64,0

**Tabla 5.26. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
Influencia del contenido en cobalto.

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co230-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Co                      W <sub>Co</sub> = 3,8% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	16,8	19,4	24,8	39,8	47,8	49,1	52,8	50,8	45,3	41,2	34,8

**Tabla 5.27. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en cobalto.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co255-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Co $W_{Co}=4,0\%$ Temperatura de Intercambio: 55 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	2,8	4,3	14,8	17,2	36,7	53,3	60,9	53,8	49,1	45,2	29,1

**Tabla 5.28. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en cobalto.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co280-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Co $W_{Co}=5,0\%$ Temperatura de Intercambio: 80 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	9,4	11,5	14,5	27,2	41,8	54,3	53,1	48,9	38,6	32,3	25,2



**Tabla 5.29. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
Influencia del contenido en cobalto.

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co130-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Co                      W <sub>Co</sub> = 0,5% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	19,9	20,5	21,6	21,6	31,3	53,2	62,2	56,3	54,3	52,5	52,4

**Tabla 5.30. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
Influencia del contenido en cobalto.

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co155-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Co                      W <sub>Co</sub> = 0,9% Temperatura de Intercambio: 55 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	26,1	22,5	26,3	35,0	51,8	66,8	62,2	53,5	48,6	40,9	37,0

**Tabla 5.31. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en cobalto.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co180-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Co              W <sub>Co</sub> = 2,2% Temperatura de Intercambio: 80 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.              GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.              C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %              He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):              2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	12,5	14,4	17,3	31,3	38,5	58,9	69,6	55,6	53,7	47,4	39,5

**Tabla 5.32. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en cobalto.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co230-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Co              W <sub>Co</sub> = 0,8% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.              GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.              C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %              He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):              2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	12,8	13,4	13,1	18,2	20,9	44,4	63,9	56,0	54,1	49,1	43,0

**Tabla 5.33. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
Influencia del contenido en cobalto.

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co255-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Co              W <sub>Co</sub> = 1,6% Temperatura de Intercambio: 55 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.              GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.              C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %              He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):              2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	7,0	7,0	12,0	29,3	43,3	61,2	61,0	50,8	48,3	39,6	33,8

**Tabla 5.34. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
Influencia del contenido en cobalto.

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co280-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Co              W <sub>Co</sub> = 3,1% Temperatura de Intercambio: 80 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.              GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.              C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %              He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):              2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	12,0	13,8	14,9	22,3	42,1	54,1	58,4	54,3	52,0	49,9	33,5

**Tabla 5.35. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en níquel.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ni130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ni              W <sub>Ni</sub> = 2,4% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.              GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                                  He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):              2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	8,5	6,4	4,3	10,6	14,9	27,3	37,0	59,5	79,8	72,0	62,2

**Tabla 5.36. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en níquel.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ni155-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ni              W <sub>Ni</sub> = 2,5% Temperatura de Intercambio: 55 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.              GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                                  He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):              2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	4,9	21,4	23,3	22,9	23,9	35,7	59,1	75,4	69,9	61,9	41,8

**Tabla 5.37. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
Influencia del contenido en níquel.

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ni180-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ni $W_{Ni}$ = 2,7% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. $GHSV$ : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. $C_3H_6$ : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	18,9	20,6	28,3	29,7	32,7	40,1	56,7	71,2	66,4	59,8	53,1

**Tabla 5.38. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
Influencia del contenido en níquel.

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ni230-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ni $W_{Ni}$ = 3,0% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. $GHSV$ : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. $C_3H_6$ : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	14,6	15,6	18,8	18,8	30,7	43,8	64,6	67,9	61,7	58,5	47,8

**Tabla 5.39. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en níquel.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ni255-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ni                      W <sub>Ni</sub> = 3,2% Temperatura de Intercambio: 55 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	11,6	13,6	23,0	26,5	30,6	36,1	49,5	60,2	52,9	46,3	45,6

**Tabla 5.40. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en níquel.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ni280-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ni                      W <sub>Ni</sub> = 3,3% Temperatura de Intercambio: 80 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	9,3	12,4	15,5	18,8	26,9	39,2	44,6	42,4	40,0	33,5	32,3

**Tabla 5.41. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en níquel.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ni130-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Ni $W_{Ni}=0,3\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	16,7	12,1	12,1	12,6	16,6	32,6	68,4	76,6	66,6	64,3	59,5

**Tabla 5.42. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en níquel.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ni155-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Ni $W_{Ni}=0,6\%$ Temperatura de Intercambio: 55 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	12,0	9,3	8,8	10,1	14,3	27,9	71,3	74,9	67,6	63,6	58,6

**Tabla 5.43. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en níquel.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ni180-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Ni                      W <sub>Ni</sub> = 0,8% Temperatura de Intercambio: 80 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	10,2	10,2	13,3	14,3	25,2	45,9	74,6	72,8	65,7	63,4	61,9

**Tabla 5.44. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en níquel.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ni230-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Ni                      W <sub>Ni</sub> = 0,5% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	9,6	8,5	10,6	14,9	19,1	33,6	69,7	69,1	64,3	60,4	56,8



**Tabla 5.45. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
Influencia del contenido en níquel.

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ni255-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Ni $W_{Ni} = 0,7\%$ Temperatura de Intercambio: 55 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	17,4	10,7	12,6	13,6	21,7	35,7	72,8	68,3	63,1	60,3	43,2

**Tabla 5.46. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
Influencia del contenido en níquel.

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ni280-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Ni $W_{Ni} = 1,1\%$ Temperatura de Intercambio: 80 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	14,9	12,5	15,8	18,8	24,4	41,6	72,1	68,6	64,4	59,6	53,3

**Tabla 5.47. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en manganeso.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Mn130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Mn $W_{Mn} = 1,8\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	17,8	18,9	23,2	24,2	35,4	44,0	50,2	51,2	53,2	51,3	49,2

**Tabla 5.48. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en manganeso.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Mn155-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Mn $W_{Mn} = 2,2\%$ Temperatura de Intercambio: 55 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	13,0	11,0	14,0	20,9	30,3	45,1	50,5	60,0	61,4	56,6	57,0

**Tabla 5.49. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en manganeso.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Mn180-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Mn $W_{Mn} = 2,8\%$ Temperatura de Intercambio: 80 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	14,7	14,1	25,8	32,9	39,9	53,5	56,9	60,0	59,3	58,7	54,0

**Tabla 5.50. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en manganeso.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Mn230-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Mn $W_{Mn} = 3,0\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	18,9	14,7	21,5	28,4	44,0	64,4	73,6	71,5	66,9	62,6	54,6

**Tabla 5.51. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en manganeso.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Mn255-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Mn $W_{Mn} = 3,2\%$ Temperatura de Intercambio: 55 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.              GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ):              2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	13,4	9,2	19,0	26,1	35,2	41,5	55,9	53,8	50,7	46,5	40,8

**Tabla 5.52. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en manganeso.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Mn280-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Mn $W_{Mn} = 3,7\%$ Temperatura de Intercambio: 80 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.              GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ):              2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	13,4	16,5	19,8	34,6	42,8	45,8	48,4	50,4	47,4	43,9	37,2

**Tabla 5.53. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en manganeso.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Mn130-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Mn $W_{Mn} = 0,3\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	10,9	12,0	16,3	17,4	26,1	44,0	49,5	52,7	49,5	44,7	40,8

**Tabla 5.54. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en manganeso.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Mn155-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Mn $W_{Mn} = 0,7\%$ Temperatura de Intercambio: 55 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	14,6	14,6	14,2	17,0	23,4	34,5	46,3	54,6	49,9	44,4	41,9

**Tabla 5.55. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en manganeso.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Mn180-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Mn $W_{Mn} = 1,2\%$ Temperatura de Intercambio: 80 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.              GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                                  He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ):              2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	12,8	14,2	15,8	16,1	20,8	29,7	46,8	65,2	63,8	57,5	49,2

**Tabla 5.56. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en manganeso.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Mn230-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Mn $W_{Mn} = 0,7\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.              GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                                  He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ):              2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	16,2	16,8	22,5	33,3	35,4	37,1	42,6	43,6	43,0	38,2	34,7

**Tabla 5.57. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en manganeso.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Mn255-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Mn $W_{Mn} = 1,0\%$ Temperatura de Intercambio: 55 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	11,3	12,0	12,0	17,0	23,1	33,3	45,0	49,9	52,3	48,0	45,4

**Tabla 5.58. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en manganeso.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Mn280-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Mn $W_{Mn} = 1,8\%$ Temperatura de Intercambio: 80 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	15,4	17,0	19,1	24,1	32,7	44,9	50,9	54,3	51,1	47,0	44,6

**Tabla 5.59. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en hierro.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Fe130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Fe                      W <sub>Fe</sub> = 1,9% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %    He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	18,4	36,6	51,8	54,2	40,9	40,3	38,2	36,1	30,2	30,6	25,5

**Tabla 5.60. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en hierro.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Fe155-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Fe                      W <sub>Fe</sub> = 2,0% Temperatura de Intercambio: 55 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %    He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	13,7	28,9	44,8	46,6	44,2	36,8	30,8	27,5	24,8	22,6	22,0



**Tabla 5.61. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en hierro.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Fe180-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Fe $W_{Fe}$ = 2,6% Temperatura de Intercambio: 80 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. $GHSV$ : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. $C_3H_6$ : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	8,0	25,5	52,0	56,2	48,8	43,4	39,4	35,2	34,4	30,7	27,6

**Tabla 5.62. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en hierro.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Fe230-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Fe $W_{Fe}$ = 3,0% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. $GHSV$ : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. $C_3H_6$ : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	19,7	29,6	35,7	37,7	39,0	42,6	39,1	37,2	34,4	30,2	26,3

**Tabla 5.63. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en hierro.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Fe255-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Fe $W_{Fe} = 3,2\%$ Temperatura de Intercambio: 55 °C												
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.												
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.												
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500	
<b>Rendimiento</b>												
NO a N <sub>2</sub>	18,8	33,6	45,2	43,3	41,5	40,6	39,1	38,3	32,0	29,7	25,8	

**Tabla 5.64. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en hierro.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Fe280-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Fe $W_{Fe} = 3,7\%$ Temperatura de Intercambio: 80 °C												
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.												
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.												
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500	
<b>Rendimiento</b>												
NO a N <sub>2</sub>	26,1	43,6	47,2	47,6	45,3	42,5	40,8	36,8	31,6	26,3	24,2	

**Tabla 5.65. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en hierro.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Fe130-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Fe $W_{Fe} = 0,3\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	7,9	8,4	8,8	9,6	11,7	13,8	16,0	23,1	25,4	21,0	19,7

**Tabla 5.66. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en hierro.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Fe155-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Fe $W_{Fe} = 0,4\%$ Temperatura de Intercambio: 55 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	8,2	8,4	8,7	9,5	10,5	11,6	14,7	20,8	21,9	17,7	16,0

**Tabla 5.67. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en hierro.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Fe180-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Fe $W_{Fe} = 0,6\%$ Temperatura de Intercambio: 80 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	10,1	14,1	15,2	15,2	14,7	16,2	16,9	29,3	28,6	27,5	16,2

**Tabla 5.68. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en hierro.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Fe230-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Fe $W_{Fe} = 0,7\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	4,6	5,0	5,3	6,3	7,4	7,4	7,9	8,9	14,7	8,4	4,2

**Tabla 5.69. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en hierro.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Fe255-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Fe $W_{Fe} = 1,9\%$ Temperatura de Intercambio: 55 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	10,8	11,3	16,9	22,5	21,3	20,6	12,8	11,3	10,8	8,8	6,3

**Tabla 5.70. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia del contenido en hierro.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Fe280-ZSM-5 Zeolita: ZSM-5 (Si/Al) =20 Metal= Fe $W_{Fe} = 2,1\%$ Temperatura de Intercambio: 80 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	7,0	4,3	4,3	5,4	6,5	7,6	7,6	10,9	15,2	20,7	30,2

**Tabla 5.71. MODIFICACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia de la presencia de cocationes.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ag130-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ag $W_{Ag} = 1,2\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Co $W_{Co} = 2,3\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h Caudal de helio: 125 ml/min											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml/min      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> Composición del alimento: NO <sub>x</sub> : 1000 ppm      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ):      2,5 h											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO <sub>x</sub> a N <sub>2</sub>	9,2	9,9	14,5	32,8	56,4	60,3	37,4	46,6	46,6	47,3	49,6

**Tabla 5.72. MODIFICACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia de la presencia de cocationes.**

<b>CATALIZADOR:</b> H-Ag130-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ag $W_{Ag} = 1,4\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Co $W_{Co} = 2,6\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml/min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ):      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	9,3	12,0	14,0	17,1	18,7	22,7	70,2	71,8	67,5	63,3	59,6

**Tabla 5.73. MODIFICACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia de la presencia de cocationes.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ca130-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ca $W_{Ca}=1,1\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Co $W_{Co}=2,3\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	9,5	11,7	14,6	14,6	19,7	35,0	66,2	79,2	78,4	76,7	66,3

**Tabla 5.74. MODIFICACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia de la presencia de cocationes.**

<b>CATALIZADOR:</b> H-Ca130-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ca $W_{Ca}=1,3\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Co $W_{Co}=3,0\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	10,9	15,6	22,7	27,3	32,0	40,6	54,1	61,8	60,1	56,3	50,5

**Tabla 5.75. MODIFICACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia de la presencia de cocationes.**

<b>CATALIZADOR:</b> H-Pd130-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Pd $W_{Pd}$ = 1,5% Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Co $W_{Co}$ = 2,6% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ):      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	10,0	13,6	9,3	8,6	9,3	7,9	5,7	6,4	10,7	10,0	7,9

**Tabla 5.76. MODIFICACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia de la presencia de cocationes.**

<b>CATALIZADOR:</b> H-Pd130-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Pd $W_{Pd}$ = 1,5% Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Co $W_{Co}$ = 2,6% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ):      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	10,0	13,6	9,3	8,6	9,3	7,9	5,7	6,4	10,7	10,0	7,9



**Tabla 5.77. MODIFICACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia de la presencia de cocationes.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ag130-Ni130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ag $W_{Ag} = 1,2\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Ni $W_{Ni} = 2,0\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. $C_3H_6$ : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	11,1	12,3	13,3	15,6	18,5	21,0	23,7	24,4	23,0	19,3	17,7

**Tabla 5.78. MODIFICACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia de la presencia de cocationes.**

<b>CATALIZADOR:</b> H-Ag130-Ni130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =20 Metal= Ag $W_{Ag} = 1,4\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Ni $W_{Ni} = 2,1\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. $C_3H_6$ : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ): 2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	11,8	16,1	19,9	25,2	39,8	47,2	53,5	61,3	65,0	64,3	62,4

**Tabla 5.79. MODIFICACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia de la presencia de cocationes.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ca130-Ni130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ca $W_{Ca}$ = 1,1% Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Ni $W_{Ni}$ = 2,1% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	11,4	12,1	15,4	16,8	18,8	28,9	40,3	58,0	63,5	60,5	54,1

**Tabla 5.80. MODIFICACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia de la presencia de cocationes.**

<b>CATALIZADOR:</b> H-Ca130-Ni130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ca $W_{Ca}$ = 1,3% Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Ni $W_{Ni}$ = 2,7% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura ( $t_R$ ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	8,9	9,7	19,4	25,0	40,3	51,0	57,3	52,8	42,7	34,5	26,6

**Tabla 5.81. MODIFICACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia de la presencia de cocationes.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Pd130-Ni130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Pd $W_{Pd}= 1,3\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Ni $W_{Ni}= 1,9\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	10,5	18,5	18,5	19,4	19,4	26,6	32,3	33,1	33,1	26,6	21,0

**Tabla 5.82. MODIFICACIÓN DEL CATALIZADOR.**  
**Influencia de la presencia de cocationes.**

<b>CATALIZADOR:</b> H-Pd130-Ni130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Pd $W_{Pd}= 1,5\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Ni $W_{Ni}= 2,4\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	12,2	22,7	17,8	19,8	22,9	27,5	35,1	35,9	32,1	25,2	18,3

**Tabla 5.83. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES.  
Presencia de agua.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Co $W_{Co} = 3,0\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm      H <sub>2</sub> O: 5 % O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Temperatura de reacción ( $T_R$ ): 400 °C											
<b>Tiempo (h)</b>	0	4	8	10	12	14	16	18	20	22	24
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	77,9	38,9	21,9	14,4	10,9	8,5	8,5	7,9	7,8	7,5	7,6

**Tabla 5.84. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES.  
Presencia de agua.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ag130-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ag $W_{Ag} = 1,2\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Co $W_{Co} = 2,3\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm      H <sub>2</sub> O: 5 % O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Temperatura de reacción ( $T_R$ ): 375 °C											
<b>Tiempo (h.)</b>	0	4	8	10	12	14	16	18	20	22	24
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	60,3	49,4	45,4	44,0	42,4	42,7	41,9	42,6	42,0	42,6	42,0

**Tabla 5.85. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES.  
Presencia de agua.**

<b>CATALIZADOR:</b> H-Ag130-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ag $W_{Ag}=1,4\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Co $W_{Co}=2,6\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml/min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml/min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. H <sub>2</sub> O: 5 % O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Temperatura de reacción (T <sub>R</sub> ): 450 °C											
<b>Tiempo (h.)</b>	0	4	8	10	12	14	16	18	20	22	24
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	55,5	53,3	54,3	53,5	52,2	52,3	52,2	51,9	51,9	49,9	49,8

**Tabla 5.86. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES.  
Presencia de agua.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ca130-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ca $W_{Ca}=1,1\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Co $W_{Co}=2,3\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>ACTIVACIÓN:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml/min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml/min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. H <sub>2</sub> O: 5 % O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Temperatura de reacción (T <sub>R</sub> ): 450 °C											
<b>Tiempo (h.)</b>	0	4	8	10	12	14	16	18	20	22	24
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	50,9	29,9	23,4	19,0	6,4	9,3	7,5	8,8	7,3	7,2	7,1

**Tabla 5.87. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES.  
Presencia de agua.**

<b>CATALIZADOR:</b> H-Ca130-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ca $W_{Ca}$ = 1,3% Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Co $W_{Co}$ = 3,0% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>ACTIVACIÓN:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm.                      H <sub>2</sub> O: 5 % O <sub>2</sub> : 5 %                                      He: Balance Temperatura de reacción ( $T_R$ ):                      450 °C											
<b>Tiempo (h.)</b>	0	4	8	10	12	14	16	18	20	22	24
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	57,0	48,6	48,3	47,7	43,0	47,0	46,2	45,2	28,9	25,7	25,6

**Tabla 5.88. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES.  
Presencia de agua.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ni130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ni $W_{Ni}$ = 2,4% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> $T^a$ de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm.                      H <sub>2</sub> O: 5 % O <sub>2</sub> : 5 %                                      He: Balance Temperatura de reacción ( $T_R$ ):                      450 °C											
<b>Tiempo (h.)</b>	0	4	8	10	12	14	16	18	20	22	24
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	76,1	40,6	25,2	13,4	12,0	8,4	6,5	5,8	5,8	5,9	5,5

**Tabla 5.89. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES.**  
**Presencia de agua.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ag130-Ni130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ag $W_{Ag}= 1,2\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Ni $W_{Ni}= 2,0\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. $C_3H_6$ : 1000 ppm. $H_2O$ : 5 % O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Temperatura de reacción (T <sub>R</sub> ): 400 °C											
<b>Tiempo (h.)</b>	0	4	8	10	12	14	16	18	20	22	24
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	23,7	21,4	20,2	19,4	18,1	16,7	16,3	15,4	16,0	15,3	16,0

**Tabla 5.90. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES.**  
**Presencia de agua.**

<b>CATALIZADOR:</b> H-Ag130-Ni130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =20 Metal= Ag $W_{Ag}= 1,4\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Ni $W_{Ni}= 2,1\%$ Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min. GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm. $C_3H_6$ : 1000 ppm. $H_2O$ : 5 % O <sub>2</sub> : 5 % He: Balance Temperatura de reacción (T <sub>R</sub> ): 450 °C											
<b>Tiempo (h.)</b>	0	4	8	10	12	14	16	18	20	22	24
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	67,3	55,7	54,5	54,7	54,9	52,9	50,9	52,2	53,6	53,9	54,2

**Tabla 5.91. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES.  
Presencia de agua.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ca130-Ni130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ca $W_{Ca}$ = 1,1% Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Ni $W_{Ni}$ = 2,1% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.            GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                    C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm.            H <sub>2</sub> O: 5 % O <sub>2</sub> : 5 %                                    He: Balance Temperatura de reacción (T <sub>R</sub> ):            450 °C											
<b>Tiempo (h.)</b>	0	4	8	10	12	14	16	18	20	22	24
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	64,5	49,1	46,4	10,7	9,4	10,7	6,7	10,7	9,4	10,7	6,7

**Tabla 5.92. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES.  
Presencia de agua.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ca130-Ni130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ca $W_{Ca}$ = 1,1% Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Ni $W_{Ni}$ = 2,1% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.            GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                    C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm.            H <sub>2</sub> O: 5 % O <sub>2</sub> : 5 %                                    He: Balance Temperatura de reacción (T <sub>R</sub> ):            450 °C											
<b>Tiempo (h.)</b>	0	4	8	10	12	14	16	18	20	22	24
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	64,5	49,1	46,4	10,7	9,4	10,7	6,7	10,7	9,4	10,7	6,7



**Tabla 5.93. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES.**  
**Presencia de agua y SO<sub>2</sub>.**

<b>CATALIZADOR:</b> Na-Ag130-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ag            W <sub>Ag</sub> = 1,2% Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Co            W <sub>Co</sub> = 2,3% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 500 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 1,00 g. Caudal de alimento: 500 ml./min.            GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                    C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm.            H <sub>2</sub> O: 5 % O <sub>2</sub> : 5 %                                SO <sub>2</sub> : 50 ppm.                He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):            2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	300	360	415	435	455	470	485	500	520	530	550
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	2,4	6,4	7,6	8,8	8,2	7,9	7,3	6,9	6,9	5,8	5,7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> a CO <sub>2</sub>	0,9	3,3	11,5	35,2	36,7	48,5	63,3	78,5	81,4	88,8	94,0

**Tabla 5.94. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES.**  
**Presencia de agua y SO<sub>2</sub>.**

<b>CATALIZADOR:</b> H-Ag130-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ag            W <sub>Ag</sub> = 1,4% Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Co            W <sub>Co</sub> = 2,6% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 500 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 1,00 g. Caudal de alimento: 500 ml./min.            GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                    C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm.            H <sub>2</sub> O: 5 % O <sub>2</sub> : 5 %                                SO <sub>2</sub> : 50 ppm.                He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):            2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	300	360	415	435	455	470	485	500	520	530	550
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	15,8	31,8	46,6	53,6	53,8	51,7	51,6	51,3	50,2	49,4	48,9
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> a CO <sub>2</sub>	11,7	34,7	67,8	75,6	79,5	78,9	79,8	84,9	87,6	89,4	99,7

**Tabla 5.95. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES.**  
**Presencia de agua y SO<sub>2</sub>.**

<b>CATALIZADOR:</b> H-Ag130-Ni130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =20 Metal= Ag                      W <sub>Ag</sub> = 1,4% Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Ni                      W <sub>Ni</sub> = 2,1% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 500 ml/min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 1,00 g. Caudal de alimento: 500 ml/min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm.                      H <sub>2</sub> O: 5 % O <sub>2</sub> : 5 %                      SO <sub>2</sub> : 50 ppm.                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	300	360	415	435	455	470	485	500	520	530	550
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	11,6	23,8	33,8	37,1	37,3	37,6	37,8	36,7	36,1	36,4	36,5
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> a CO <sub>2</sub>	11,5	34,9	66,1	70,4	74,0	77,0	78,6	81,6	84,7	88,5	100,0

**Tabla 5.96. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES.**  
**Presencia de agua y SO<sub>2</sub>.**

<b>CATALIZADOR:</b> H-Ca130-Ni130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ca                      W <sub>Ca</sub> = 1,3% Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Ni                      W <sub>Ni</sub> = 2,7% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 500 ml/min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 1 g. Caudal de alimento: 500 ml/min.                      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 1000 ppm.                      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm.                      H <sub>2</sub> O: 5 % O <sub>2</sub> : 5 %                      SO <sub>2</sub> : 50 ppm.                      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):                      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	300	360	415	435	455	470	485	500	520	530	550
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	4,8	6,8	7,9	8,1	8,4	8,8	9,8	12,1	13,9	21,0	20,7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> a CO <sub>2</sub>	1,8	3,6	11,7	32,7	37,7	46,6	49,8	61,6	70,8	91,8	95,4

Tabla 5.97. ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO N<sub>2</sub>O.

<b>CATALIZADOR:</b> H-Ag130-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ag      W <sub>Ag</sub> = 1,4% Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Co      W <sub>Co</sub> = 2,6% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: N <sub>2</sub> O: 500 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
N <sub>2</sub> O a N <sub>2</sub>	0,2	0,3	0,5	6,0	19,5	39,8	59,8	73,8	82,9	87,6	88,2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> a CO <sub>2</sub>	0,2	0,8	7,2	12,8	37,1	62,1	83,7	90,6	94,4	97,7	98,4

Tabla 5.98. ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO N<sub>2</sub>O.

<b>CATALIZADOR:</b> H-Ag130-Ni130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =20 Metal= Ag      W <sub>Ag</sub> = 1,4% Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Ni      W <sub>Ni</sub> = 2,1% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> T <sup>a</sup> de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.      GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: N <sub>2</sub> O: 500 ppm.      C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %      He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):      2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
N <sub>2</sub> O a N <sub>2</sub>	0,1	0,2	0,9	14,2	40,4	48,3	70,1	83,4	87,9	89,7	89,9
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> a CO <sub>2</sub>	2,4	5,6	8,0	16,0	37,1	61,4	83,1	90,8	92,4	94,0	92,7

**Tabla 5.99. ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO NO + N<sub>2</sub>O.**

<b>CATALIZADOR:</b> H-Ag130-Co130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ag            W <sub>Ag</sub> = 1,4% Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Co            W <sub>Co</sub> = 2,6% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.            GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 500 ppm.                            N <sub>2</sub> O: 250 ppm.            C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                                    He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):            2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	7,0	13,2	40,3	51,7	56,9	45,0	73,6	69,1	58,7	48,9	40,4
N <sub>2</sub> O a N <sub>2</sub>	0,2	0,3	1,5	18,1	59,4	78,9	62,7	71,0	72,0	67,6	59,9
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> a CO <sub>2</sub>	14,4	11,3	15,4	17,3	31,9	66,5	93,7	98,7	98,2	97,2	99,6

**Tabla 5.100. ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO NO + N<sub>2</sub>O.**

<b>CATALIZADOR:</b> H-Ag130-Ni130-MOR Zeolita: Mordenita (Si/Al) =7,5 Metal= Ag            W <sub>Ag</sub> = 1,4% Temperatura de Intercambio: 30 °C Metal= Ni            W <sub>Ni</sub> = 2,1% Temperatura de Intercambio: 30 °C											
<b>CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR:</b> Tª de activación: 500 °C Tiempo de activación: 1 h. Caudal de helio: 125 ml./min.											
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN:</b> Peso de catalizador: 0,25 g. Caudal de alimento: 125 ml./min.            GHSV : 15000 h <sup>-1</sup> . Composición del alimento: NO: 500 ppm.                            N <sub>2</sub> O: 250 ppm.            C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> : 1000 ppm. O <sub>2</sub> : 5 %                                    He: Balance Periodo de reacción a cada temperatura (t <sub>R</sub> ):            2,5 h.											
<b>Temperatura (°C)</b>	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Rendimiento</b>											
NO a N <sub>2</sub>	1,5	20,4	42,6	39,1	34,6	45,9	55,4	52,1	48,3	42,3	36,8
N <sub>2</sub> O a N <sub>2</sub>	0,0	0,2	2,0	22,1	35,1	47,0	72,7	70,9	65,3	58,9	53,0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> a CO <sub>2</sub>	1,6	1,6	2,5	2,4	6,4	21,5	64,0	85,3	94,2	95,2	95,2

## **6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.**

---



En el presente apartado se analizan los resultados alcanzados en la reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$ , empleando propeno como agente reductor y catalizadores basados en zeolitas mordenita y ZSM-5.

El plan previsto para este estudio fue el siguiente:

- Influencia de la incorporación mediante intercambio iónico de: cobre, cobalto, níquel, hierro y manganeso, sobre las zeolitas mordenita y ZSM-5.

- Influencia de la incorporación de diferentes cocationes:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Pd}^{2+}$ , tomando como referencia los metales seleccionados en la etapa anterior
- Actividad catalítica en condiciones desactivantes, para los catalizadores seleccionados en la etapa anterior.
- Actividad catalítica empleando  $\text{N}_2\text{O}$  y mezclas  $\text{NO}$  y  $\text{N}_2\text{O}$  como alimento.
- Estudio comparativo de los resultados obtenidos con los mejores descritos en la bibliografía.

Es conocido que el método de preparación del catalizador es tan importante como su propia composición química, determinando ambos sus propiedades catalíticas. Cualquier modificación introducida en alguna de las etapas del método de preparación, especialmente en la de calcinación, puede dar lugar a distintos comportamientos del catalizador. La experiencia de nuestro grupo de investigación con este tipo de catalizadores aconseja realizar dos calcinaciones.

De acuerdo con trabajos anteriores (*Valverde*, 1991; *Calles*, 1994; *Durán*, 1995; *Dorado*, 1997) la primera calcinación, previa al intercambio, se consideró adecuada llevarla a cabo a una temperatura de 550 °C durante 15 horas. Dado que la finalidad de la segunda calcinación es estabilizar térmicamente el catalizador después de intercambiado, se seleccionó también para ésta una temperatura de 550 °C, superior a la máxima temperatura de trabajo, y un tiempo de 4 horas. Estudios anteriores demostraron que, para esta segunda etapa, tiempos de calcinación superiores no mejoraban las propiedades del catalizador final (*Cañizares y col.*, 1997; 1998).

## **6.1. EXPERIMENTOS PREVIOS.**

### **6.1.1. Repetibilidad de los resultados.**

Con el fin de determinar el grado de repetibilidad de los experimentos se realizaron tres series de once experimentos comparativos, variando la temperatura y



manteniendo constantes las restantes condiciones de operación. Para ello se empleó el catalizador Na-Co130-MOR, preparado a partir de zeolita mordenita en forma sódica intercambiada una vez con cobalto a 30 °C (Tablas 5.1 a 5.3).

En la Tabla 6.1 se comparan, para las temperaturas de trabajo empleadas, los valores medios de rendimiento de NO a N<sub>2</sub>, junto con la desviación estándar y el error experimental, calculado mediante la siguiente ecuación:

$$\varepsilon(\%) = \frac{t \cdot s}{\sqrt{r}}$$

donde, “t” es la t de Student, “s” la desviación estándar y “r” el número de experimentos replicados.

**Tabla 6.1. Repetibilidad de los resultados. Catalizador Na-Co130-MOR. Condiciones de reacción: Caudal de alimento = 125 ml./min.; GSHV = 15000 h<sup>-1</sup>.**

Temperatura (°C)	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
Valor medio	8,6	12,7	22,2	35,1	65,4	77,7	79,9	78,0	73,2	68,5	59,9
Desviación estándar	0,24	0,37	0,49	0,08	0,21	0,05	0,12	0,29	0,09	0,12	0,14
$\varepsilon$ (%)	0,61	0,93	1,22	0,20	0,51	0,12	0,31	0,71	0,23	0,31	0,35

Para un nivel de confianza del 95%, teniendo en cuenta los valores de la desviación estándar, puede considerarse que la repetibilidad del procedimiento experimental es aceptable.

### 6.1.2. Experimentos con Na-MOR y Na-ZSM-5.

Con el fin de determinar la posible actividad catalítica de las zeolitas puras en forma sódica, se realizaron dos series de once experimentos variando la temperatura y utilizando Na-MOR y Na-ZSM-5 como catalizadores (Tablas 5.4 y 5.5).

Los parámetros de reacción obtenidos se comparan en la Tabla 6.2. Puede observarse como estas zeolitas puras no presentan prácticamente actividad catalítica en las condiciones de reacción analizadas, siendo los máximos rendimientos de sólo 8,5 y 7,4% para las zeolitas mordenita y ZSM-5, respectivamente.

**Tabla 6.2. Actividad catalítica de las zeolitas sódicas puras. Experimentos con Na-MOR y Na-ZSM-5.**

	Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> (%)											
	T <sub>R</sub> (°C)	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
Catalizador												
Na-MOR		4,6	3,7	6,2	5,8	6,1	7,7	8,3	4,2	8,1	<b>8,5</b>	6,9
Na-ZSM-5		4,6	3,6	5,3	5,7	6,4	6,7	7,3	3,9	<b>7,4</b>	7,1	7,4

**6.1.3. Influencia de la etapa de transferencia de materia externa.**

Con el fin de determinar la existencia o no de control difusional externo, se realizaron tres series de once experimentos (Tablas 5.6 a 5.8) variando la temperatura, el caudal de alimento entre 100 y 150 ml./min. y manteniendo constante la velocidad espacial (GSHV=15000 h<sup>-1</sup>.) y la composición del alimento (NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance). Para ello se empleó un catalizador Na-Co130-MOR, preparado a partir de zeolita mordenita en forma sódica intercambiada una vez con cobalto a 30 °C.

En la Tabla 6.3 se comparan, para las temperaturas investigadas, los valores medios de rendimiento de NO a N<sub>2</sub>, la desviación estándar y el error experimental de cada uno de ellos, calculado, de igual modo que en el apartado 6.1.1. A la vista de estos resultados, considerando un nivel de confianza del 95%, se puede concluir que, al menos en el intervalo de caudales estudiado, no existe control difusional a través de la capa fluidodinámica que rodea las partículas de catalizador.

**Tabla 6.3. Influencia de la etapa de transferencia de materia externa. Catalizador Na-Co130-MOR. Condiciones de reacción: GSHV = 15000 h<sup>-1</sup>.**

Temperatura (°C)	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Valor medio</b>	8,8	12,4	21,5	34,6	65,1	77,6	79,7	77,9	73,1	68,6	59,9
<b>Desviación estándar</b>	0,41	0,40	0,22	0,37	0,00	0,19	0,12	0,29	0,31	0,17	0,43
<b>ε (%)</b>	1,02	1,00	0,54	0,91	0,00	0,47	0,31	0,73	0,77	0,42	1,07

**6.1.4. Influencia del tipo de catión presente inicialmente en la estructura de la zeolita.**

Previo al estudio comparativo con los diferentes catalizadores ensayados, se realizaron dos series de once experimentos variando la temperatura y utilizando Na-Ni130-MOR y H-Ni130-MOR (Tablas 5.9 y 5.10). Los parámetros de reacción obtenidos se recogen en la Tabla 6.4, destacándose en negrita los máximos alcanzados para cada uno de los catalizadores.

**Tabla 6.4. Influencia del tipo de catión presente inicialmente en la estructura de la zeolita.**

	Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> (%)											
	T <sub>R</sub> (°C)	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
<b>Catalizador</b>												
Na-Ni130-MOR		8,5	6,4	4,3	10,6	14,9	27,3	37,0	59,5	<b>79,8</b>	72,0	62,2
H-Ni130-MOR		9,3	10,2	14,2	17,6	27,5	35,8	41,0	<b>43,5</b>	41,5	35,0	28,6

Puede observarse como los mejores resultados se obtuvieron con los catalizadores que inicialmente se encontraban en la forma sódica, presentando un rendimiento del 79,8% para la zeolita en forma sódica y un 43,5% para la zeolita en forma ácida, lo que está de acuerdo con estudios realizados por otros autores. Torre-Abreu y col. (1997<sup>a</sup>), demostraron que, para cualquier temperatura, los catalizadores en forma sódica eran más activos en la reducción de NO a N<sub>2</sub> y en la oxidación total de propeno a CO<sub>2</sub> que los que se encontraban en forma ácida. Además, estos últimos catalizadores facilitaban la formación de CO, molécula con un fuerte carácter tóxico (*Petunchi y col.*, 1993). Por todo ello, y teniendo en cuenta estos resultados, se seleccionó como material de partida para la preparación de los catalizadores zeolitas en forma sódica.

## 6.2. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.

### 6.2.1. Influencia del contenido en cobre.

Diversos autores en trabajos anteriores han demostrado la influencia del contenido en Cu sobre la actividad catalítica de diferentes tipos de catalizadores en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> empleando hidrocarburos como agentes reductores. Iwamoto y col. (1992) observaron que la actividad del catalizador Cu-ZSM-5 se incrementaba al hacerlo el contenido en Cu, alcanzando aquella un valor máximo para un grado de intercambio comprendido entre el 80 y el 100%.

Por otro lado, Corma y col. (1997) mostraron que los catalizadores más activos basados en zeolita beta intercambiadas con iones cobre eran aquellos en los que existía una rápida interconversión, en condiciones de reacción, de las especies Cu<sup>2+</sup> y Cu<sup>+</sup>. Esta interconversión era más fácil en muestras sobreintercambiadas, es decir, con una carga metálica superior a la capacidad máxima de intercambio iónico de la zeolita.

Torre-Abreu y col. (1997<sup>a</sup>) observaron a su vez diferencias de comportamiento catalítico dependiendo de si la zeolita de partida (mordenita) sobre la que se llevaba a cabo el intercambio iónico de iones  $\text{Cu}^{2+}$ , se encontraba inicialmente en forma sódica o en forma ácida. Cuando se empleaba como material de partida la zeolita en forma sódica, el catalizador resultante presentaba mayor actividad hacia la reducción catalítica de  $\text{NO}_x$ , lo que confirmaba que los centros ácidos Brönsted no son adecuados para esta reacción. Estos resultados fueron posteriormente corroborados por Bulánek y col. (2001). Estos autores también observaron, que las especies de cobre presentes en zeolitas originalmente en forma sódica eran más fáciles de reducir que las de zeolitas inicialmente en forma ácida.

Por todo ello, con objeto de estudiar la influencia de la presencia y del contenido en cobre en los catalizadores sobre la reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$ , empleando propeno como agente reductor, se realizaron series de experimentos, variando la temperatura de reacción con zeolitas, inicialmente en forma sódica, intercambiadas a distintas temperaturas con una disolución de acetato de cobre, en una o dos etapas consecutivas de intercambio (Tablas 5.11 a 5.22).

i) *Caracterización de los catalizadores.*

a) Contenido metálico.

En la Tabla 6.5 se muestra el contenido metálico de los catalizadores preparados, el número de etapas de intercambio iónico utilizado, la temperatura a que se llevaron a cabo éstas y el grado de intercambio iónico relativo alcanzado, definido éste, de acuerdo con las publicaciones más recientes, como el número de miliequivalentes de Cu intercambiado dividido por la capacidad teórica total de intercambio de la misma. Estas capacidades para las zeolitas utilizadas en la presente investigación fueron de 1,86 meq./g. y de 0,775 meq./g., para la mordenita y la ZSM-5, respectivamente. Estos valores de referencia, que se calcularon teóricamente en base al contenido en aluminio de ambas zeolitas, justifican el que el contenido metálico sea superior para el caso de los catalizadores basados en zeolita mordenita. En la misma tabla se muestra también el contenido en sodio de los distintos catalizadores.

Se puede apreciar como todos los catalizadores intercambiados, incluso aquellos que presentan un contenido en metal superior al correspondiente al 100% de grado de intercambio, contenían iones sodio, lo que es indicativo de que existen centros de la estructura de la zeolita inaccesibles para el intercambio. Como era de esperar el contenido en sodio disminuía al aumentar el contenido en Cu (de 0,2% en peso para la muestra Na-Cu130-ZSM-5 a 0,1% en peso para la muestra Na-Cu280-ZMS-5, y de 0,9% en peso para la muestra Na-Cu130-MOR a 0,5% en peso para la muestra Na-Cu280-MOR). El contenido en cobre aumentaba al hacerlo el número de etapas de intercambio y con la temperatura de intercambio para un mismo número de etapas de intercambio.

b) Acidez.

En la Tabla 6.6 se muestra para todos los catalizadores intercambiados con cobre la densidad de centros ácidos débiles, fuertes y total. Estas densidades fueron medidas mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de amoníaco), tal como se detalla en el apartado 4.3.3. A modo de ejemplo en la Figura 6.1 se presentan los TPD de  $\text{NH}_3$  para dos de los catalizadores preparados.

**Tabla 6.5. Caracterización: Contenido metálico de los catalizadores de cobre.**

Catalizador	Etapas de intercambio iónico-temperatura de intercambio iónico (°C)	Contenido en Cu (% en peso)	Grado de intercambio iónico (%)	Contenido en Na (% en peso)
Na-MOR	-	-	-	6,1
Na-Cu130-MOR	1-30	3,2	53	0,9
Na-Cu155-MOR	1-55	3,5	60	0,8
Na-Cu180-MOR	1-80	4,8	81	0,8
Na-Cu230-MOR	2-30	4,6	77	0,6
Na-Cu255-MOR	2-55	5,0	84	0,5
Na-Cu280-MOR	2-80	8,6	147	0,5
Na-ZSM-5	-	-	-	3,2
Na-Cu130-ZSM-5	1-30	2,4	96	0,2
Na-Cu155-ZSM-5	1-55	2,6	105	0,2
Na-Cu180-ZSM-5	1-80	4,4	179	0,1
Na-Cu230-ZSM-5	2-30	2,9	119	0,1
Na-Cu255-ZSM-5	2-55	3,7	151	0,1
Na-Cu280-ZSM-5	2-80	14,3	600	0,1

Tabla 6.6. Acidez de los catalizadores de cobre

Catalizador	Contenido en Cu (% en peso)	Densidad total de centros ácidos (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Densidad de centros ácidos débiles (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Densidad de centros ácidos fuertes (mmol NH <sub>3</sub> /g)
Na-MOR	-	0,624	0,624 (290°C)	-
Na-Cu130-MOR	3,2	1,406	0,619 (291°C)	0,787 (627°C)
Na-Cu155-MOR	3,5	1,441	0,642 (284°C)	0,799 (619°C)
Na-Cu180-MOR	4,8	2,007	0,657 (282°C)	1,350 (614°C)
Na-Cu230-MOR	4,6	2,177	0,922 (302°C)	1,255 (650°C)
Na-Cu255-MOR	5,0	1,906	0,851 (307°C)	1,055 (645°C)
Na-Cu280-MOR	8,6	2,127	1,306 (320°C)	0,821 (640°C)
Na-ZSM-5	-	0,950	0,950 (295°C)	-
Na-Cu130-ZSM-5	2,4	0,881	0,830 (291°C)	0,051 (639°C)
Na-Cu155-ZSM-5	2,6	0,822	0,708 (295°C)	0,114 (640°C)
Na-Cu180-ZSM-5	4,4	0,889	0,531 (310°C)	0,209 (640°C)
Na-Cu230-ZSM-5	2,9	0,907	0,782 (282°C)	0,125 (641°C)
Na-Cu255-ZSM-5	3,7	0,781	0,658 (303°C)	0,123 (640°C)
Na-Cu280-ZSM-5	14,3	1,242	0,675 (312°C)	0,252 (642°C)

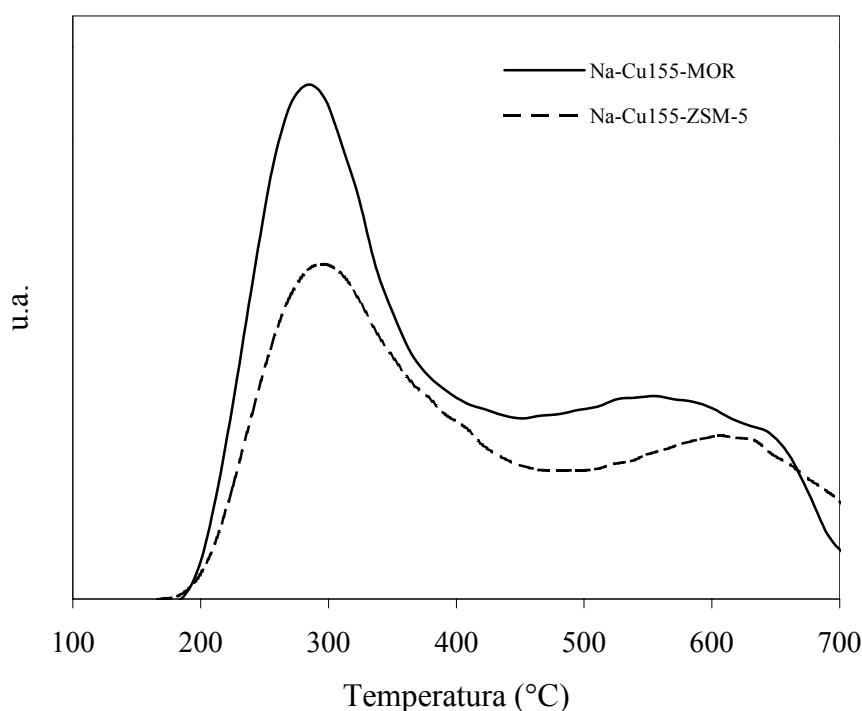


Figura 6.1. TPD de los catalizadores Na-Cu155-MOR y Na-Cu155-ZSM-5.

De los resultados mostrados en la tabla puede deducirse que, en general, los catalizadores de mordenita intercambiadas con cobre presentan una mayor densidad de centros ácidos que los de ZSM-5, incluso para contenidos metálicos parecidos. Este hecho es conocido y ha sido referido en bibliografía (*Dorado, 1997*). Asimismo se puede apreciar, para ambas series de catalizadores, que, para un mismo número de

etapas de intercambio, la densidad total de centros ácidos pasa por un mínimo con la temperatura de intercambio, a pesar de que el contenido en cobre (especie con un carácter ácido superior al sodio) aumenta al hacerlo ésta.

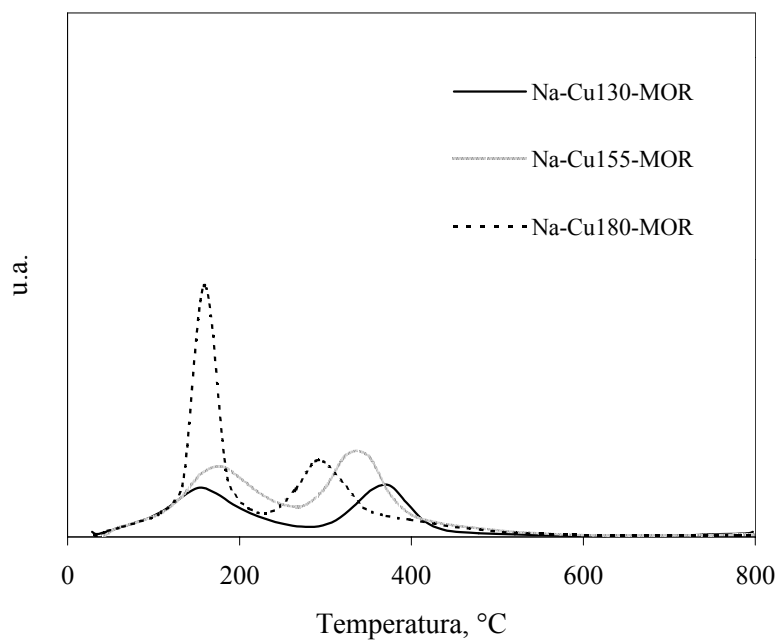
En cualquier caso parece claro que la acidez que presentan estos catalizadores es función de la presencia simultánea de especies cobre y sodio sobre los mismos. De acuerdo con Sachtler y col. (1993), las primeras especies de cobre incorporadas a las zeolitas ocuparían los sitios ocultos ("*hidden positions*") de las zeolitas situados en las cajas más pequeñas de las mismas. Mientras que en la zeolita Y estas posiciones ocultas aparecen en las celdas de la sodalita, éstas se localizarían en la ZSM-5 en las unidades de cinco miembros situados en el sistema principal de canales. En el caso de la zeolita mordenita, estas posiciones también se situarían en el sistema principal de canales. Las especies de cobre situadas en estas posiciones ocultas no serían fácilmente accesibles por parte de las moléculas de amoníaco. Puesto que son necesarias múltiples etapas de intercambio iónico para lograr el completo llenado de estas posiciones, un incremento del contenido de cobre permitiría a las especies de cobre ocupar posiciones más accesibles. Este hecho justificaría el aumento de acidez para contenidos en cobre superiores al que conduce al mínimo con la temperatura de intercambio anteriormente comentado.

Por otra parte, puede apreciarse que todas las muestras de mordenita intercambiadas presentaban centros ácidos fuertes. En la ZSM-5 este hecho sólo ocurre para contenidos en cobre superiores al 4,4% en peso. La existencia de esta acidez fuerte sería consecuencia no sólo de la presencia de las especies de cobre sobre la zeolita, sino también de la posible reducción de algunos cationes  $\text{Cu}^{2+}$  por parte del amoníaco, lo que originaría centros ácidos de Brønsted sobre la zeolita (Sachtler y col., 1993). Esto es un efecto interesante de resaltar, ya que una autorreducción similar podría tener lugar en las condiciones de reacción.

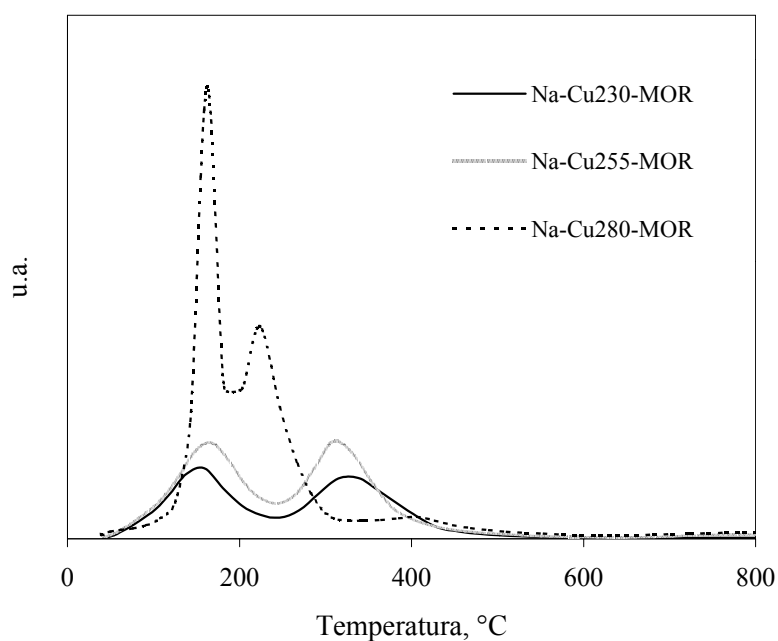
#### c) Reducción a temperatura programada.

Con objeto de identificar y cuantificar las especies de cobre presentes en las muestras intercambiadas se realizaron experimentos de reducción a temperatura programada (experimentos de TPR) tal como se detalla en el apartado 4.3.3. En las

Figuras 6.2 a 6.5 se muestran los experimentos de TPR para los catalizadores Na-Cu-MOR y Na-Cu-ZSM-5.

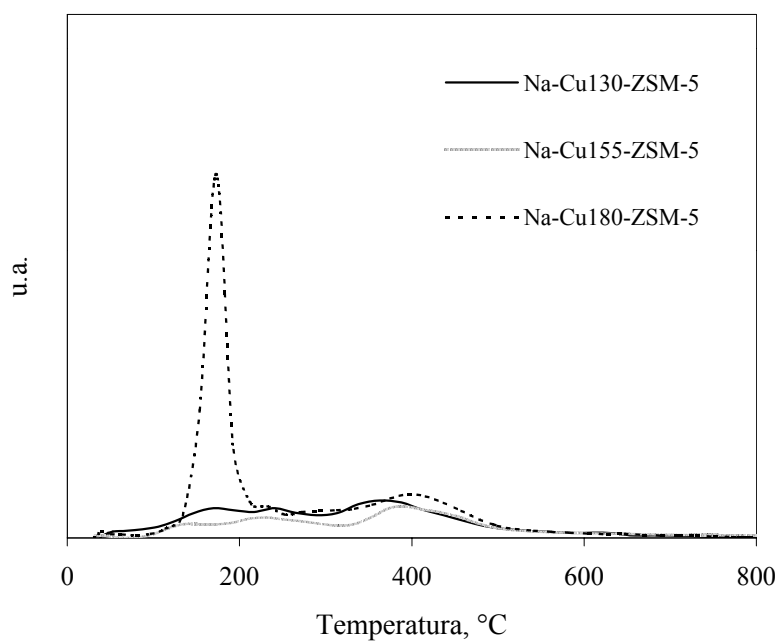


**Figura 6.2. TPR de los catalizadores de cobre basados en zeolita mordenita intercambiados una vez.**

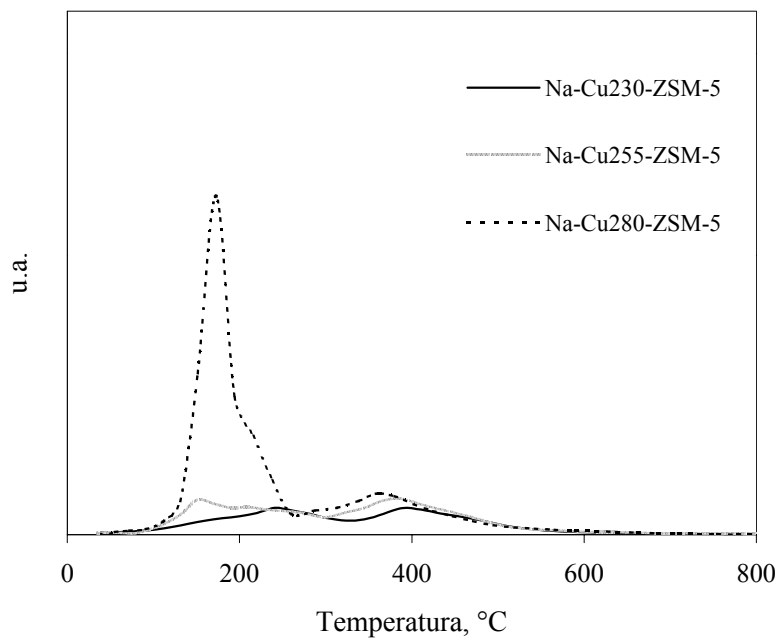


**Figura 6.3. TPR de los catalizadores de cobre basados en zeolita mordenita intercambiados dos veces.**



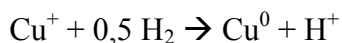
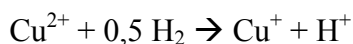
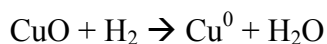


**Figura 6.4. TPR de los catalizadores de cobre basados en zeolita ZSM-5 intercambiados una vez.**



**Figura 6.5. TPR de los catalizadores de cobre basados en zeolita ZSM-5 intercambiados dos veces.**

Según Delahay y col. (1997), las reacciones implicadas en los procesos de reducción del cobre presente en materiales sólidos son las siguientes:



Para contenidos bajos de cobre en el catalizador las especies predominantes son las de  $\text{Cu}^{2+}$  que se reducirían en dos etapas a  $\text{Cu}^0$ . Algunos autores han señalado que la reducción  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$  ocurre a bajas temperaturas mientras que la reducción  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$  tiene lugar a temperaturas mayores (Sullivan y col., 1998.; Bulánek y col., 2001). Cuando el contenido en cobre en la muestra es elevado, el metal en exceso podría encontrarse como partículas de óxido más fáciles de reducir que las especies aisladas de  $\text{Cu}^{2+}$  (Sárkány y col., 1992; Li y col., 1997; Bulánek y col., 2001).

En efecto, para todas las muestras intercambiadas con cobre, los perfiles de TPR muestran dos picos de reducción, lo que sugiere un proceso de reducción de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  aisladas en dos etapas. El pico a menor temperatura indicaría la reducción  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ . El otro, a mayor temperatura, correspondería a la reducción del  $\text{Cu}^+$ , formado en el proceso anterior, a  $\text{Cu}^0$ . Para los catalizadores basados en la zeolita ZSM-5 aparece un pico a 180 °C, más pronunciado en las muestras intercambiadas a 80 °C en las que el contenido metálico es mayor, que estaría relacionado con la presencia de agregados CuO. Este pico aparece también en la muestra de mordenita intercambiada a 80 °C en dos pasos (muestra Na-Cu280-MOR), situándose en este caso el máximo de reducción a 215 °C. Éste, sin embargo, no aparece en el resto de catalizadores basados en mordenita intercambiados, para los que el contenido metálico no supera la capacidad total de intercambio.

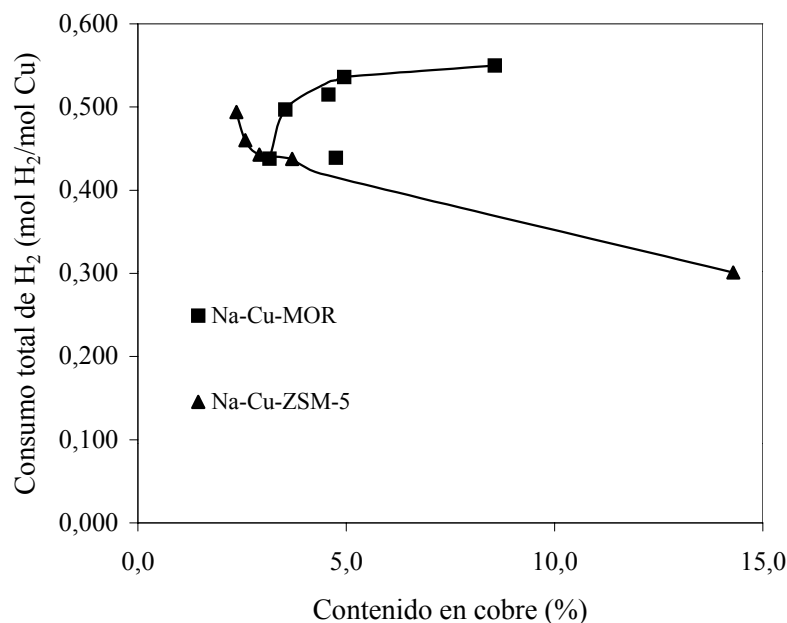
En cualquier caso, la ausencia de la línea de difracción correspondiente a las especies CuO en los análisis de difracción de rayos X (DRX) de todas las muestras, implicaría que estos agregados presentarían un tamaño menor a 3 nm. (Delahay y col., 1997). En este sentido cabría esperar que la mayor dificultad en la reducción de los agregados de CuO presentes en la zeolita mordenita sería indicativo de su menor

tamaño respecto a los depositados sobre la ZSM-5. De acuerdo con las medidas de acidez, la presencia de estos agregados CuO estaría relacionada con la aparición de centros ácidos fuertes.

Por otro lado, hay un claro desplazamiento del segundo pico ( $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ ) a menores temperaturas conforme aumenta el contenido metálico lo que indicaría que esta especie Cu sería más difícil de reducir a medida que el contenido de cobre disminuye. En el caso de los catalizadores basados en zeolita ZSM-5 intercambiados a 80 °C se produce un solapamiento de los picos correspondientes a la reducción  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$  y  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$  debido al gran tamaño del primer pico y al desplazamiento a temperaturas más bajas del primero, consecuencia del elevado contenido metálico, que hace inviable la separación de los mismos.

En la Figura 6.6 se muestra, para todos los catalizadores preparados, el consumo total de  $\text{H}_2$  (mol de  $\text{H}_2$ /mol de Cu presente en el catalizador) en los experimentos de TPR. Tal como se puede apreciar el consumo de  $\text{H}_2$  en todas las muestras es bajo e inferior a la unidad, lo que indica que las especies de Cu existentes sobre éstas, son difíciles de reducir a una valencia inferior. Este hecho se explicaría atendiendo a la existencia de iones metálicos en posiciones ocultas de la zeolita, poco accesibles y difíciles de reducir (elevada energía de activación del proceso de reducción) (*Sachtler y col.*, 1993). En éstas, los iones  $\text{Cu}^{2+}$  podrían estar fuertemente coordinados con los átomos de oxígeno que forman parte de la estructura de la zeolita. El enlace formado es generalmente mucho más fuerte en el caso de iones multivalentes que en iones monovalentes.

Por otra parte se puede apreciar como el consumo total de hidrógeno decrece al aumentar el contenido metálico en el caso de catalizadores preparados a partir de la zeolita ZSM-5, mientras que aumenta tras pasar por un mínimo en aquellos preparados a partir de zeolita mordenita. Estas diferencias de comportamiento podrían justificarse en base a que esta zeolita tiene mayor capacidad de intercambio y tamaño de poro y a que presenta, probablemente, un mayor número de posiciones de intercambio accesibles.



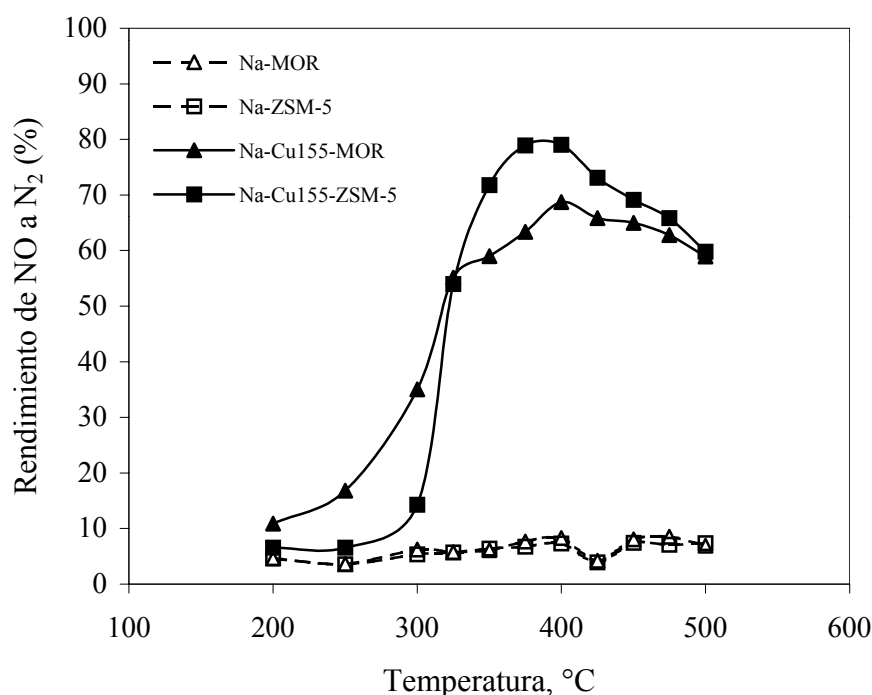
**Figura 6.6. Consumo de H<sub>2</sub> en el proceso de reducción a temperatura programada.**

ii) *Actividad catalítica en la reducción de NO.*

En la Tabla 6.7 se comparan, para todos los catalizadores preparados, los valores de rendimiento de NO a N<sub>2</sub> en función de la temperatura de reacción, indicándose en **negrita** los valores máximos de rendimiento. Asimismo, en la Figura 6.7 se presentan a modo de ejemplo los perfiles de rendimiento de NO a N<sub>2</sub> con la temperatura de reacción para los catalizadores Na-Cu155-MOR y Na-Cu155-ZSM-5 y los correspondientes a las zeolitas en forma sódica sin intercambiar.

**Tabla 6.7. Influencia del contenido en cobre sobre la actividad catalítica. Rendimiento de NO a N<sub>2</sub> empleando catalizadores basados en zeolita mordenita y ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>.**

Catalizador	W <sub>Cu</sub> (% en peso)	T <sub>II</sub> (°C)	Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> (%)													
			T <sub>R</sub> (°C)	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500		
Na-Cu130-MOR	3,2	30		9,9	11,0	24,7	53,4	58,9	65,1	<b>68,1</b>	64,3	60,4	57,5	54,8		
Na-Cu155-MOR	3,5	55		10,9	16,8	35,0	55,1	59,0	63,4	<b>68,7</b>	65,8	65,0	62,8	58,9		
Na-Cu180-MOR	4,8	80		16,9	24,5	39,7	51,7	55,5	60,2	63,4	68,4	70,7	<b>74,8</b>	57,4		
Na-Cu230-MOR	4,6	30		11,5	13,7	35,4	51,4	59,2	<b>62,0</b>	54,4	48,0	43,9	40,7	35,7		
Na-Cu255-MOR	5,0	55		8,1	17,5	31,2	34,0	43,1	53,1	56,9	59,4	<b>61,3</b>	56,9	53,1		
Na-Cu280-MOR	8,6	80		14,9	14,6	21,9	28,9	36,3	42,6	44,7	<b>46,4</b>	42,2	38,2	31,4		
Na-Cu130-ZSM-5	2,4	30		8,0	9,7	41,3	63,4	72,8	<b>76,1</b>	71,9	65,2	62,4	58,4	53,4		
Na-Cu155-ZSM-5	2,6	55		6,6	6,6	14,3	54,0	71,8	78,9	<b>79,0</b>	73,1	69,1	65,8	59,8		
Na-Cu180-ZSM-5	4,4	80		1,0	4,0	22,4	63,2	66,4	<b>73,9</b>	73,4	67,5	59,1	59,0	58,1		
Na-Cu230-ZSM-5	2,9	30		9,8	11,5	17,3	56,9	<b>75,0</b>	72,8	70,6	66,3	61,9	58,5	53,5		
Na-Cu255-ZSM-5	3,7	55		13,0	15,0	25,6	62,3	<b>78,5</b>	75,4	74,2	68,9	65,0	58,1	54,0		
Na-Cu280-ZSM-5	14,3	80		19,9	20,2	61,5	72,5	<b>77,6</b>	76,8	73,7	69,4	64,8	63,4	56,5		



**Figura 6.7. Influencia del contenido en cobre sobre la actividad en la reducción catalítica de NO. Rendimiento de NO a N<sub>2</sub> empleando Na-Cu155-MOR y Na-Cu155-ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>.**

Comparando los resultados alcanzados con los obtenidos con las zeolitas mordenita y ZSM-5 en forma sódica se puede apreciar que la presencia de cobre en los catalizadores mejora considerablemente la actividad catalítica. Al incrementarse

la temperatura de reacción, aumenta el rendimiento de NO a N<sub>2</sub> hasta alcanzar un valor máximo para luego disminuir a temperaturas de reacción más elevadas. De acuerdo con Yang y col. (1998), la disminución del rendimiento de NO a temperaturas elevadas sería consecuencia de la mayor importancia en esas condiciones del proceso de combustión de propeno con respecto al de reducción de NO. En general, prácticamente todas las muestras ensayadas presentan un máximo de rendimiento de NO a N<sub>2</sub>, centrado el intervalo en 350-425 °C.

Asimismo, se observa como el máximo de rendimiento de NO a N<sub>2</sub> aumenta al hacerlo el contenido metálico hasta un valor dado (4,8% en peso en el caso de los catalizadores basados en mordenita y 2,6% en peso en el caso de los catalizadores basados en ZSM-5) para luego decrecer para contenidos más elevados.

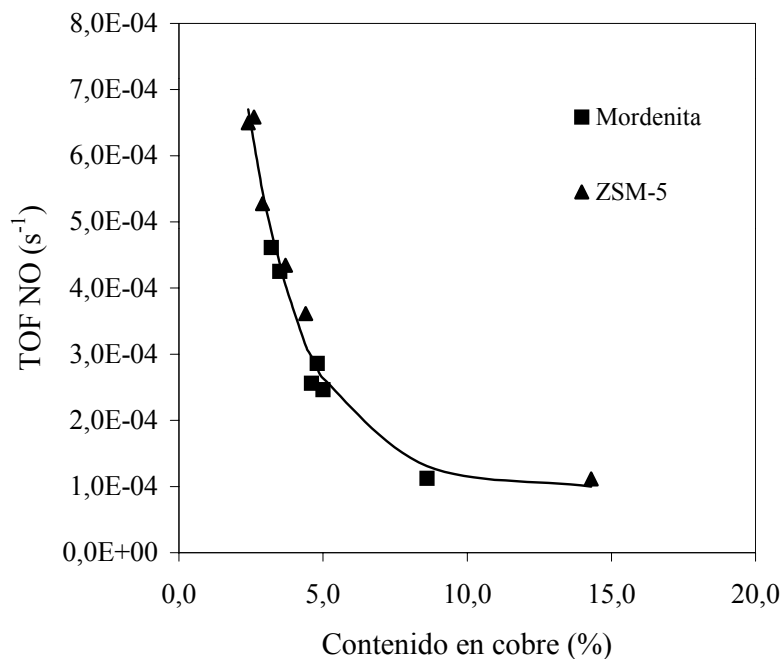
Es bien sabido que los iones Cu<sup>2+</sup> juegan un papel importante en la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con hidrocarburos (*Shimokawabe y col.*, 1998). En presencia de propeno, los iones Cu<sup>2+</sup> presentes en el catalizador zeolítico se reducen a Cu<sup>+</sup>, volviendo a su estado original por oxidación con los NO<sub>x</sub> presentes en el medio de reacción, completándose de esta forma el ciclo catalítico (*Delahay y col.*, 1997; *Long y col.*, 1999). En un estudio del comportamiento catalítico de una zeolita mordenita intercambiada con cobre (*Attfield y col.*, 1997), se observó que los cationes Cu<sup>2+</sup> con baja coordinación eran más susceptibles de sufrir procesos redox en presencia de especies de NO<sub>x</sub> que aquellos con una coordinación más elevada. Esta misma conclusión puede hacerse extensiva a otros catalizadores basados en zeolita activos en esta reacción.

En el caso de los basados en la ZSM-5, los cationes Cu<sup>2+</sup> altamente coordinados ocuparían pequeñas cavidades inaccesibles (sitios ocultos) existentes en su estructura, mientras que los pobremente coordinados, se localizarían en posiciones más accesibles a las moléculas de reactivo. De acuerdo con Bulánek y col. (2001), los iones Cu<sup>2+</sup> presentes en estructuras del tipo MFI, FER y MOR se localizarían principalmente en dos disposiciones, denominadas tipo Cu-II y Cu-IV (*Dedecek y col.*, 1995). Los iones tipo II presentan coordinación piramidal con una elevada carga positiva y están compensados con dos especies AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> de la estructura de la zeolita.

Los iones tipo Cu-IV muestran coordinación casi plana con una baja carga positiva, compensada con una única especie  $\text{AlO}_2^-$ . Para bajos contenidos de cobre y elevadas concentraciones de aluminio en la estructura prevalecen los iones tipo Cu-II, mientras que para elevados contenidos de cobre y bajas concentraciones de aluminio en la estructura lo hacen los iones tipo Cu-IV. Estos, aunque poseen una más baja coordinación, muestran una accesibilidad y reducibilidad mayor que los iones Cu-II, que les permite ser los auténticos centros activos para la reducción de  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$ . Como sería de esperar, un aumento en el contenido de estas especies en el catalizador debería producir un aumento en la actividad catalítica.

Como se ha puesto de manifiesto anteriormente, un aumento de la temperatura de intercambio iónico conduce a un incremento del contenido metálico en los catalizadores y, por tanto, a un previsible aumento del contenido en  $\text{Cu}^{2+}$ . Como consecuencia de ello se produce un ligero aumento del rendimiento. Al someter los catalizadores a un segundo intercambio iónico se produce, en todos los casos, una pérdida de rendimiento, respecto a la observada con el correspondiente catalizador que ha sido intercambiado una sola vez, debida a la formación de agregados de  $\text{CuO}$ , que favorecerían la reacción de oxidación completa del hidrocarburo, disminuyendo con ello la disponibilidad del mismo para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno (*Bulánek y col.*, 2001).

En la Figura 6.8 se representa, para una temperatura de reacción de 400 °C (temperatura alrededor de la cual se localizarían los máximos de rendimiento), los valores de la velocidad de consumo de NO por mol de cobre en función del contenido de éste, denominados por las siglas TOF, del ingles “**T**urnover **O**verall **F**requency”, y cuyas unidades son: moles de NO convertidos/(mol de Cu·s). Estos valores de los TOF han sido calculados suponiendo que todo el metal soportado es activo para la reacción.



**Figura 6.8. TOF de NO. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>. Temperatura=400 °C.**

El TOF de NO decrece con la carga metálica de forma pronunciada hasta un contenido de Cu del 5,0 %, mientras que para valores mayores lo hace de forma más suave. Es de destacar que todos los puntos experimentales muestren la misma tendencia, independiente de la matriz zeolítica, lo que indicaría que la etapa controlante del proceso es la química y que las especies de Cu<sup>2+</sup> accesibles, responsables del proceso catalítico, han de ser similares y distribuirse de la misma manera sobre el catalizador, independientemente del soporte aunque no del contenido metálico. Esto aparentemente contradice las medidas de caracterización realizadas anteriormente (especialmente las de TPR realizadas sobre la zeolita mordenita, contenidas en la Figura 6.6), pero no sorprende teniendo en cuenta el distinto tamaño de la molécula de hidrógeno y de las moléculas reaccionantes, que hace que éstas puedan tener más dificultades para alcanzar los centros activos responsables de la reducción de NO a N<sub>2</sub>.

### 6.2.2. Influencia del contenido en cobalto.

El cobalto, junto con el cobre, ha sido uno de los metales más investigados para la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub>, pues como han sugerido diversas



investigaciones es un metal con gran resistencia térmica que puede operar a temperaturas superiores a 600 °C, pudiendo soportarse sobre muy diferentes materiales sólidos (*Hamada y col.*, 1991<sup>b</sup>).

La diferente actividad de los iones  $\text{Co}^{2+}$  en las zeolitas ferrierita, Y, ZSM-5 y mordenita se ha asociado a la coordinación que presenta el catión y, en cada caso, a su difusividad relativa en los canales de las zeolitas. Se ha postulado que, sólo en ciertos tipos de zeolitas, los cationes cobalto se encuentran en un entorno electrónico adecuado como para ser efectivos en la reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  con metano (*Li y col.*, 1994). En general, se ha observado que las zeolitas intercambiadas con cobalto tienen un mejor comportamiento catalítico que las intercambiadas con cobre, lo que se asocia con su mayor estabilidad en estado divalente (*Sobalik y col.*, 1998).

Con objeto de estudiar la influencia del contenido en cobalto en los catalizadores, sobre la reacción de reducción investigada, se realizaron series de experimentos, variando la temperatura de reacción con zeolitas, inicialmente en forma sódica, intercambiadas a distintas temperaturas con una disolución de acetato de cobalto, en una o dos etapas consecutivas de intercambio (Tablas 5.23 a 5.34).

*i) Caracterización de los catalizadores.*

*a) Contenido metálico.*

En la Tabla 6.8 se muestra el contenido metálico de los catalizadores preparados, el número de etapas de intercambio iónico utilizado, la temperatura a que se llevaron a cabo éstas, el grado de intercambio iónico relativo alcanzado y el contenido en sodio.

**Tabla 6.8. Caracterización: Contenido metálico de los catalizadores de cobalto.**

Catalizador	Etapas de intercambio iónico-temperatura de intercambio iónico (°C)	Contenido en Co (% en peso)	Grado de intercambio iónico (%)	Contenido en Na (% en peso)
Na-MOR	-	-	-	6,1
Na-Co130-MOR	1-30	3,0	55	2,8
Na-Co155-MOR	1-55	3,1	56	2,7
Na-Co180-MOR	1-80	3,2	58	2,3
Na-Co230-MOR	2-30	3,8	69	2,3
Na-Co255-MOR	2-55	4,0	73	2,0
Na-Co280-MOR	2-80	5,0	91	1,8
Na-ZSM-5	-	-	-	3,2
Na-Co130-ZSM-5	1-30	0,5	22	2,8
Na-Co155-ZSM-5	1-55	0,9	39	2,3
Na-Co180-ZSM-5	1-80	2,2	96	1,7
Na-Co230-ZSM-5	2-30	0,8	35	2,5
Na-Co255-ZSM-5	2-55	1,6	70	2,1
Na-Co280-ZSM-5	2-80	3,1	136	1,7

Tal como sucedía con los catalizadores de cobre, el contenido en sodio disminuye al aumentar el contenido en cobalto. Se observa también que, considerando un mismo número de etapas de intercambio, el contenido en cobalto aumenta al hacerlo la temperatura de intercambio iónico. Asimismo, se puede apreciar como el contenido metálico es superior en el caso de los catalizadores basados en zeolita mordenita, como consecuencia de su mayor capacidad de intercambio.

b) Acidez.

En la Tabla 6.9 se muestra para los catalizadores de cobalto investigados la densidad de centros ácidos débiles, fuertes y total. Estas densidades fueron medidas mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de amoníaco), tal como se detalla en el apartado 4.3.3.

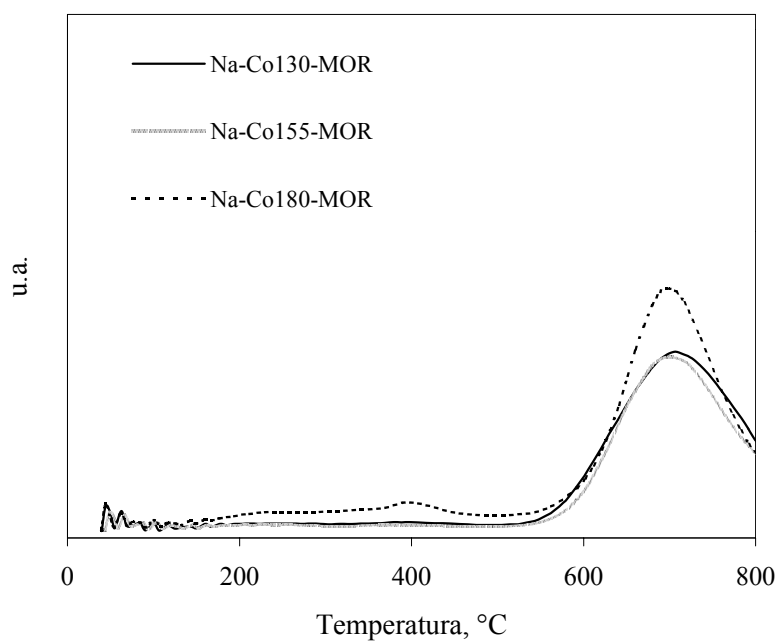
**Tabla 6.9. Acidez de los catalizadores de cobalto.**

Catalizador	Contenido en Co (% en peso)	Densidad total de centros ácidos (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Densidad de centros ácidos débiles (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Densidad de centros ácidos fuertes (mmol NH <sub>3</sub> /g)
Na-MOR	-	0,624	0,624 (290°C)	-
Na-Co130-MOR	3,0	1,085	0,785 (273°C)	0,300 (638°C)
Na-Co155-MOR	3,1	1,081	0,792 (276°C)	0,289 (639°C)
Na-Co180-MOR	3,2	1,068	0,782 (280°C)	0,286 (642°C)
Na-Co230-MOR	3,8	1,249	0,910 (290°C)	0,339 (640°C)
Na-Co255-MOR	4,0	1,204	0,888 (285°C)	0,316 (641°C)
Na-Co280-MOR	5,0	1,137	0,817 (294°C)	0,320 (640°C)
Na-ZSM-5	-	0,950	0,950 (295°C)	-
Na-Co130-ZSM-5	0,5	0,570	0,532 (290°C)	0,038 (550°C)
Na-Co155-ZSM-5	0,9	0,633	0,568 (292°C)	0,065 (551°C)
Na-Co180-ZSM-5	2,2	0,713	0,539 (290°C)	0,174 (549°C)
Na-Co230-ZSM-5	0,8	0,558	0,504 (294°C)	0,054 (550°C)
Na-Co255-ZSM-5	1,6	0,540	0,409 (295°C)	0,131 (552°C)
Na-Co280-ZSM-5	3,1	0,521	0,332 (290°C)	0,189 (550°C)

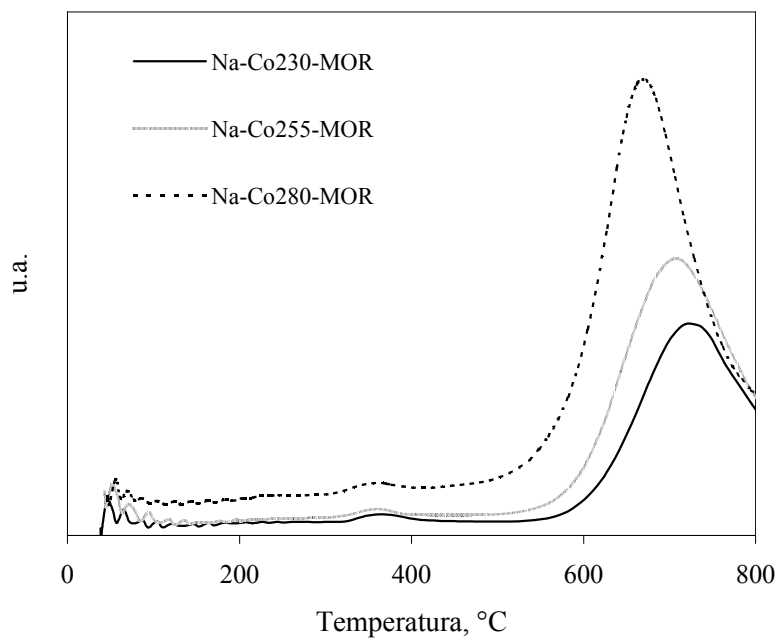
En el caso de los catalizadores basados en zeolita ZSM-5, sólo aparece un pico próximo a 300 °C asociado al catión sodio. En general, excepto para el caso de los catalizadores intercambiados a 80 °C, no se detecta prácticamente acidez fuerte. Por el contrario, en los catalizadores basados en zeolita mordenita siempre aparece acidez fuerte, debido a la mayor densidad de los centros ácidos de esta zeolita. Sin embargo, en este caso, se produce una pérdida de acidez al aumentar la temperatura de intercambio, debido probablemente, a la formación de grandes partículas de óxido de cobalto, que bloquearían parcialmente los canales de la zeolita. Este hecho es tanto más acusado cuanto mayor es el contenido metálico.

c) Experimentos de reducción a temperatura programada.

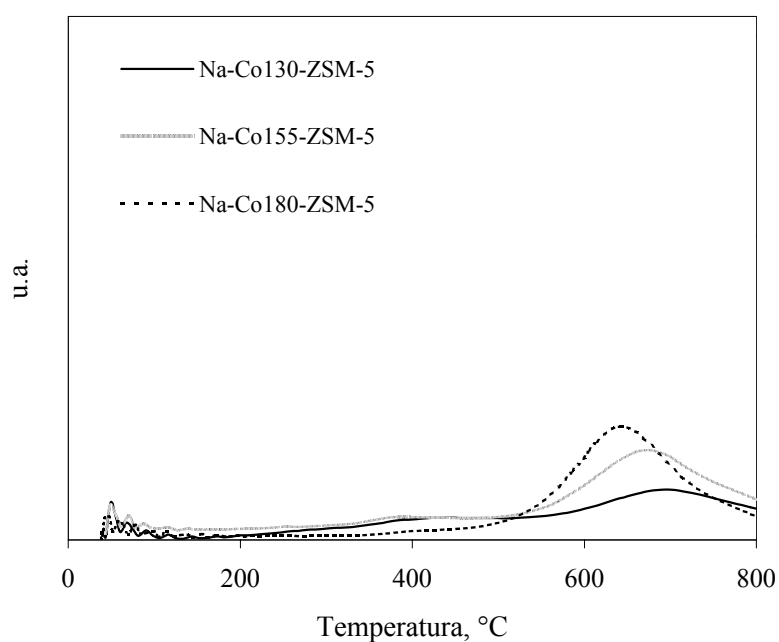
Con objeto de identificar y cuantificar las especies de cobalto presentes en las muestras intercambiadas se realizaron experimentos de reducción a temperatura programada (experimentos de TPR), tal como se detalla en el apartado 4.3.3. En las Figuras 6.9 a 6.12 se muestran los experimentos de TPR para los catalizadores de Na-Co-MOR y Na-Co-ZSM-5.



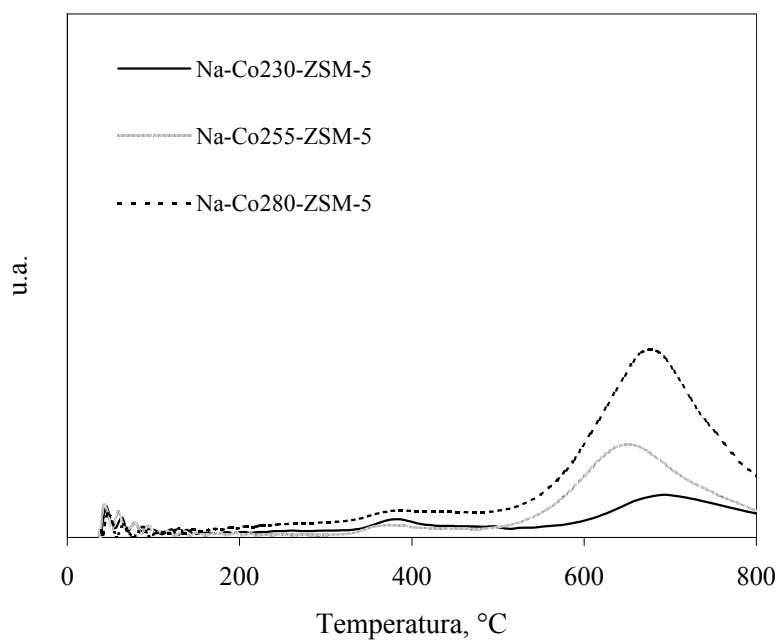
**Figura 6.9. TPR de los catalizadores de cobalto basados en zeolita mordenita intercambiados una vez.**



**Figura 6.10. TPR de los catalizadores de cobalto basados en zeolita mordenita intercambiados dos veces.**



**Figura 6.11. TPR de los catalizadores de cobalto basados en zeolita ZSM-5 intercambiados una vez.**



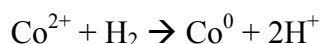
**Figura 6.12. TPR de los catalizadores de cobalto basados en zeolita ZSM-5 intercambiados dos veces.**

En todos los casos se pueden apreciar dos picos: uno a baja temperatura, alrededor de 350-400 °C, atribuido a la reducción de partículas de óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Wang y col., 2000) y, otro, a alta temperatura, sobre 700 °C, atribuido a la

reducción de la especie  $\text{Co}^{2+}$  (*Stakheev y col.*, 1996). Diversas investigaciones sugieren que ambas especies podrían ser catalíticamente activas. El óxido de cobalto oxidaría primeramente el NO a  $\text{NO}_2$ , que, posteriormente, sería quimisorbido como  $\text{NO}_y$  ( $y \geq 2$ ) por los centros  $\text{Co}^{2+}$ , más activos catalíticamente, donde posteriormente sería reducido (*Wang y col.*, 2000; *Montes y col.*, 1998; *Shichi y col.*, 2001). En cualquier caso es necesaria la presencia simultánea de ambas especies ya que se ha observado, estudiando catalizadores tipo Co-ZSM-5, que los iones cobalto aislados en la estructura de la zeolita no activan la formación de  $\text{NO}_2$  a partir de NO (*Stakheev y col.*, 1996).

Los pequeños picos que se observan en todas las curvas de TPR al inicio de la rampa de temperatura no se deben a un consumo de hidrógeno, sino a la desorción del argón que se encuentra retenido en los canales de la zeolita (*Hoang y col.*, 1994).

En la Tabla 6.10 se muestra, para todos los catalizadores preparados, el consumo total de  $\text{H}_2$  (mol de  $\text{H}_2$ /mol de Co presente en el catalizador), en los experimentos de TPR. Debido a la elevada inestabilidad del catión  $\text{Co}^+$  podemos asumir que la reducción de los cationes de cobalto sigue la reacción (*Wang y col.*, 2001):



En el caso de que se redujeran completamente los iones  $\text{Co}^{2+}$  se obtendría una relación  $\text{H}_2/\text{Co}$  igual a 1. Para catalizadores basados en zeolita ZSM-5 se obtienen, en general, valores inferiores a 1, lo que implicaría que existen iones  $\text{Co}^{2+}$  que no se han reducido. También en este caso, estos iones podrían estar situados en posiciones inaccesibles (*Sobalik y col.*, 1998) o formando parte de especies en la que existan enlaces Co-Co (*Wang y col.*, 2001). Por su parte, los catalizadores basados en zeolita mordenita con mayor contenido metálico muestran valores de consumo de  $\text{H}_2$  superiores a 1. Esto indicaría que parte del cobalto presente en la muestra estaría como especie  $\text{Co}^{3+}$  (*Wang y col.*, 2001). Puede apreciarse como el consumo de  $\text{H}_2$  supera la unidad para contenidos metálicos superiores al 3%, independientemente de la matriz sobre la que el metal se soporte.

**Tabla 6.10. Influencia del contenido en cobalto. Caracterización de los catalizadores. Consumo de H<sub>2</sub>.**

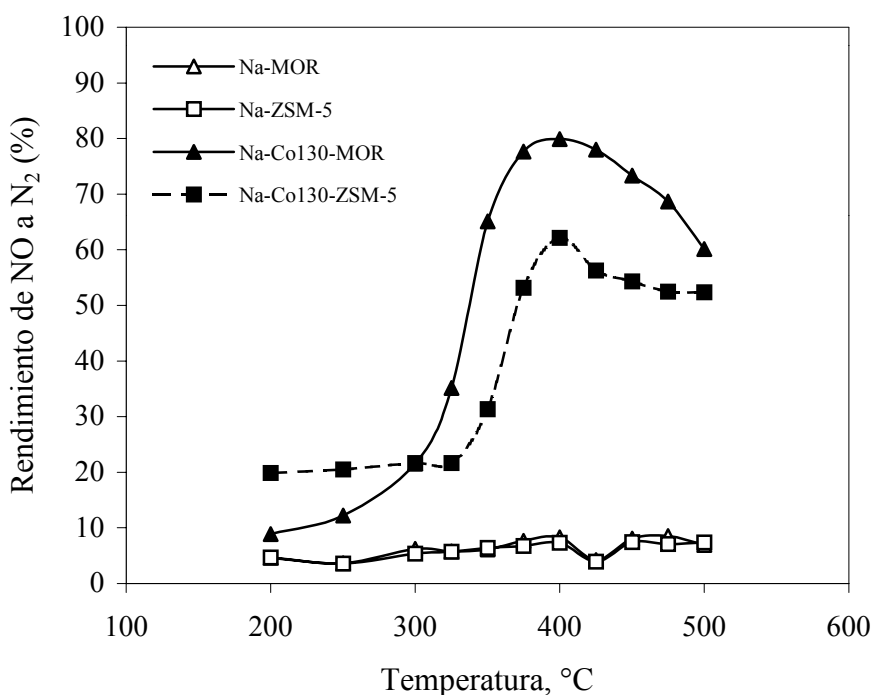
Catalizador	Contenido en Co (%) en peso)	H <sub>2</sub> /Co (mol/mol) Total
Na-MOR	-	-
Na-Co130-MOR	3,0	1,115
Na-Co155-MOR	3,1	1,187
Na-Co180-MOR	3,2	1,424
Na-Co230-MOR	3,8	1,249
Na-Co255-MOR	4,0	1,316
Na-Co280-MOR	5,0	1,542
Na-ZSM-5	-	-
Na-Co130-ZSM-5	0,5	0,912
Na-Co155-ZSM-5	0,9	0,932
Na-Co180-ZSM-5	2,2	0,927
Na-Co230-ZSM-5	0,8	0,962
Na-Co255-ZSM-5	1,6	0,980
Na-Co280-ZSM-5	3,1	1,099

ii) *Actividad para la reducción catalítica de NO.*

En la Tabla 6.11 se comparan, para todos los catalizadores preparados, los valores de rendimiento de NO a N<sub>2</sub> en función de la temperatura de reacción, indicándose en negrita los valores máximos de rendimiento alcanzados. Asimismo, en la Figura 6.13 se presentan, a modo de ejemplo, los perfiles de rendimiento de NO a N<sub>2</sub> con la temperatura de reacción para los catalizadores Na-Co130-MOR y Na-Co130-ZSM-5 y los correspondientes a las zeolitas en forma sódica sin intercambiar.

**Tabla 6.11. Influencia del contenido en cobalto sobre la actividad catalítica. Rendimiento de NO a N<sub>2</sub> empleando catalizadores basados en zeolita mordenita y ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>.**

Nombre	W <sub>Co</sub> (%) en peso)	T <sub>II</sub> (°C)	Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> (%)											
			T <sub>R</sub> (°C)	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
Na-Co130-MOR	3,0	30		8,9	12,2	21,6	35,1	65,1	77,7	<b>79,9</b>	78,0	73,3	68,7	60,1
Na-Co155-MOR	3,1	55		14,7	16,0	19,2	31,1	57,6	81,4	<b>82,0</b>	78,1	73,9	67,2	58,7
Na-Co180-MOR	3,2	80		25,2	25,1	26,8	56,5	70,0	80,6	<b>84,8</b>	77,5	73,3	71,2	64,0
Na-Co230-MOR	3,8	30		16,8	19,4	24,8	39,8	47,8	49,1	<b>52,8</b>	50,8	45,3	41,2	34,8
Na-Co255-MOR	4,0	55		2,8	4,3	14,8	17,2	36,7	53,3	<b>60,9</b>	53,8	49,1	45,2	29,1
Na-Co280-MOR	5,0	80		9,4	11,5	14,5	27,2	41,8	<b>54,3</b>	53,1	48,9	38,6	32,3	25,2
Na-Co130-ZSM-5	0,5	30		19,9	20,5	21,6	21,6	31,3	53,2	<b>62,2</b>	56,3	54,3	52,5	52,4
Na-Co155-ZSM-5	0,9	55		26,1	22,5	26,3	35,0	51,8	<b>66,8</b>	62,2	53,5	48,6	40,9	37,0
Na-Co180-ZSM-5	2,2	80		12,5	14,4	17,3	31,3	38,5	58,9	<b>69,6</b>	55,6	53,7	47,4	39,5
Na-Co230-ZSM-5	0,8	30		12,8	13,4	13,1	18,2	20,9	44,4	<b>63,9</b>	56,0	54,1	49,1	43,0
Na-Co255-ZSM-5	1,6	55		7,0	7,0	12,0	29,3	43,3	<b>61,2</b>	61,0	50,8	48,3	39,6	33,8
Na-Co280-ZSM-5	3,1	80		12,0	13,8	14,9	22,3	42,1	54,1	<b>58,4</b>	54,3	52,0	49,9	33,5



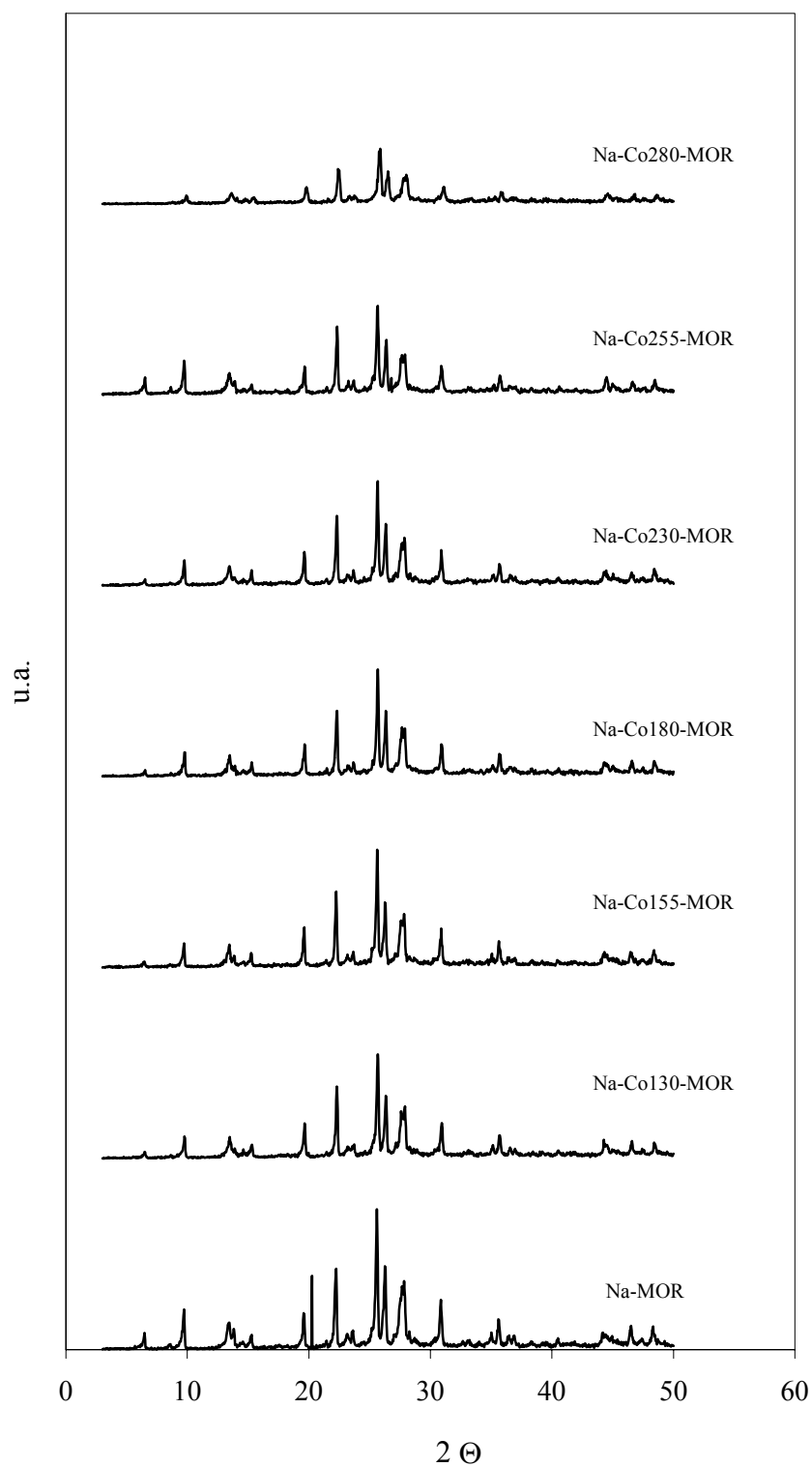
**Figura 6.13. Influencia del contenido en cobalto sobre la actividad en la reducción catalítica de NO. Rendimiento de NO a N<sub>2</sub> empleando Na-Co130-MOR y Na-Co130-ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>.**

Se puede apreciar como todos los catalizadores presentan el máximo de rendimiento a una temperatura cercana a los 400 °C, consecuencia de la mayor extensión del proceso de combustión del hidrocarburo, que resta eficacia a la reacción principal. Esta competición ha sido observada por Lukyanov y col. (1996) empleando CoZSM-5 como catalizador y metano como hidrocarburo.

Asimismo se puede observar que los mejores resultados se obtienen para los catalizadores intercambiados una sola vez, siendo este efecto más acusado en los catalizadores basados en zeolita mordenita. Esto no es sólo debido a que sucesivos intercambios provocan un aumento en el contenido metálico que favorece la formación de partículas de óxido, que no promocionan la reacción de NO, sino que la incorporación de una gran cantidad de cobalto hace que sus átomos se coordinen con seis átomos de oxígeno de la estructura zeolítica, produciendo una deformación de los anillos de la misma. Esta deformación origina una pérdida de cristalinidad media

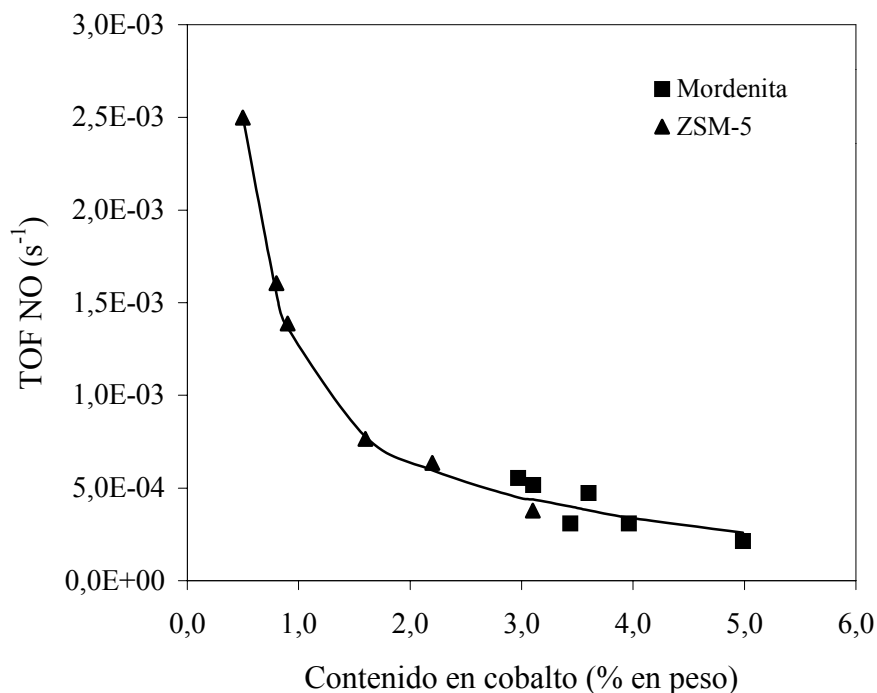


del 35%, tal como se observa en la Figura 6.14. Este efecto ha sido observado también en zeolitas ferrieritas (*Sobalik y col.*, 1998).



**Figura 6.14. Selección y preparación del catalizador. Influencia del contenido en cobalto. Difractogramas de rayos X.**

En la Figura 6.15 se representa, para una temperatura de reacción de 400 °C (temperatura alrededor de la cual se localizarían los máximos de rendimiento), los valores de la velocidad de consumo de NO por mol de cobalto en función del contenido de éste. Al igual que los catalizadores intercambiados con cobre, estos valores han sido calculados suponiendo que todo el metal soportado es activo para la reacción.



**Figura 6.15. TOF de NO. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>. Temperatura=400 °C.**

El TOF de NO decrece con la carga metálica de forma pronunciada hasta un contenido de Co del 1,6 %, mientras que para valores mayores lo hace de forma más suave. Es de destacar que todos los puntos experimentales muestren la misma tendencia, independiente de la matriz zeolítica, lo que indicaría, de nuevo, que la etapa controlante del proceso es la química y que las especies de cobalto accesibles responsables del proceso catalítico han de ser similares y distribuirse de la misma manera sobre el catalizador, independientemente del soporte aunque no del contenido metálico, siendo este comportamiento similar al observado con los catalizadores intercambiados con cobre.

### 6.2.3. Influencia del contenido en níquel.

Con objeto de estudiar la influencia de la presencia y del contenido en níquel en los catalizadores investigados, se realizaron series de experimentos, variando la temperatura de reacción con zeolitas, inicialmente en forma sódica, intercambiadas a distintas temperaturas con una disolución de nitrato de níquel, en una o dos etapas consecutivas de intercambio (Tablas 5.35 a 5.46).

#### i) *Caracterización de los catalizadores.*

##### a) Contenido metálico.

En la Tabla 6.12 se muestra el contenido metálico de los catalizadores preparados, el número de etapas de intercambio iónico utilizado, la temperatura a que se llevaron a cabo éstas, el grado de intercambio iónico relativo alcanzado y el contenido en sodio.

**Tabla 6.12. Caracterización: Contenido metálico de los catalizadores de níquel.**

Catalizador	Etapas de intercambio iónico-temperatura de intercambio iónico (°C)	Contenido en Ni (% en peso)	Grado de intercambio iónico (%)	Contenido en Na (% en peso)
Na-MOR	-	-	-	6,1
Na-Ni130-MOR	1-30	2,4	44	3,2
Na-Ni155-MOR	1-55	2,5	46	3,0
Na-Ni180-MOR	1-80	2,7	49	2,8
Na-Ni230-MOR	2-30	3,0	55	2,3
Na-Ni255-MOR	2-55	3,2	58	2,2
Na-Ni280-MOR	2-80	3,3	60	2,0
Na-ZSM-5	-	-	-	3,2
Na-Ni130-ZSM-5	1-30	0,3	13	1,9
Na-Ni155-ZSM-5	1-55	0,6	26	1,7
Na-Ni180-ZSM-5	1-80	0,8	35	1,6
Na-Ni230-ZSM-5	2-30	0,5	22	1,8
Na-Ni255-ZSM-5	2-55	0,7	31	1,6
Na-Ni280-ZSM-5	2-80	1,1	48	1,2

Al igual que ocurría con los catalizadores estudiados anteriormente, en estos se aprecia un aumento en el contenido en níquel al hacerlo el número de etapas de intercambio iónico. De igual modo, si consideramos el mismo número de etapas de intercambio, el contenido metálico aumenta al hacerlo la temperatura de intercambio.

Es de destacar que, para estos catalizadores intercambiados con níquel, se obtienen grados de intercambio iónico, inferiores a los obtenidos en los apartados anteriores. Asimismo, se puede apreciar como el contenido metálico es superior en el caso de los catalizadores basados en zeolita mordenita, consecuencia de su mayor capacidad de intercambio iónico.

b) Acidez.

En la Tabla 6.13 se muestra para todos los catalizadores intercambiados con níquel la densidad de centros ácidos débiles, fuertes y total. Estas densidades fueron medidas mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de amoníaco), tal como se detalla en el apartado 4.3.3.

**Tabla 6.13. Acidez de los catalizadores de níquel.**

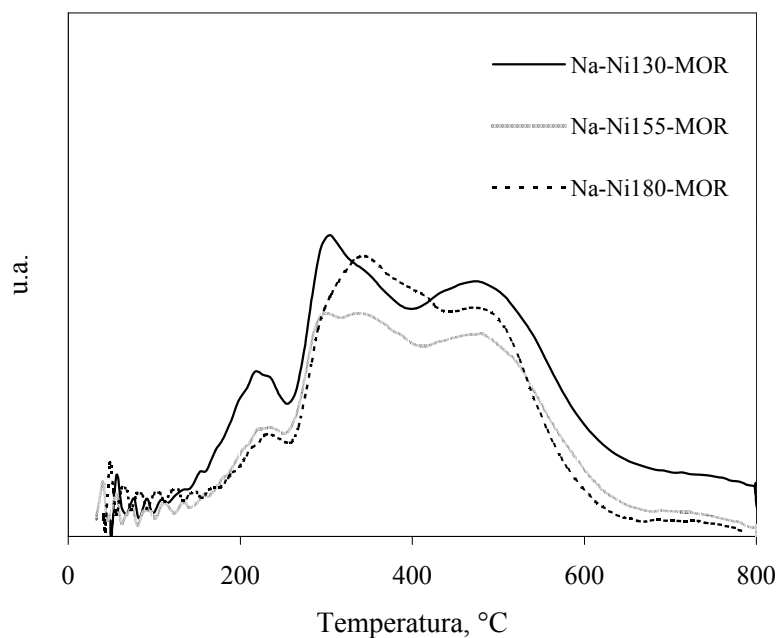
Catalizador	Contenido en Ni (% en peso)	Densidad total de centros ácidos (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Densidad de centros ácidos débiles (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Densidad de centros ácidos fuertes (mmol NH <sub>3</sub> /g)
Na-MOR	-	0,624	0,624 (290°C)	-
Na-Ni130-MOR	2,4	1,308	0,842 (274°C)	0,466 (541°C)
Na-Ni155-MOR	2,5	1,313	0,825 (284°C)	0,488 (537°C)
Na-Ni180-MOR	2,7	1,382	0,807 (284°C)	0,575 (537°C)
Na-Ni230-MOR	3,0	1,510	0,809 (283°C)	0,701 (543°C)
Na-Ni255-MOR	3,2	1,520	0,746 (279°C)	0,774 (540°C)
Na-Ni280-MOR	3,3	1,546	0,737 (285°C)	0,809 (535°C)
Na-ZSM-5	-	0,950	0,950 (295°C)	-
Na-Ni130-ZSM-5	0,3	0,603	0,533 (301°C)	0,070 (530°C)
Na-Ni155-ZSM-5	0,6	0,546	0,439 (298°C)	0,107 (529°C)
Na-Ni180-ZSM-5	0,8	0,566	0,421 (294°C)	0,145 (532°C)
Na-Ni230-ZSM-5	0,5	0,528	0,455 (290°C)	0,073 (530°C)
Na-Ni255-ZSM-5	0,7	0,565	0,447 (291°C)	0,118 (530°C)
Na-Ni280-ZSM-5	1,1	0,597	0,405 (296°C)	0,192 (533°C)

Se puede observar una disminución de la acidez débil, como consecuencia de la disminución del contenido en sodio. Por su parte, la acidez fuerte aumenta al hacerlo el contenido en níquel.

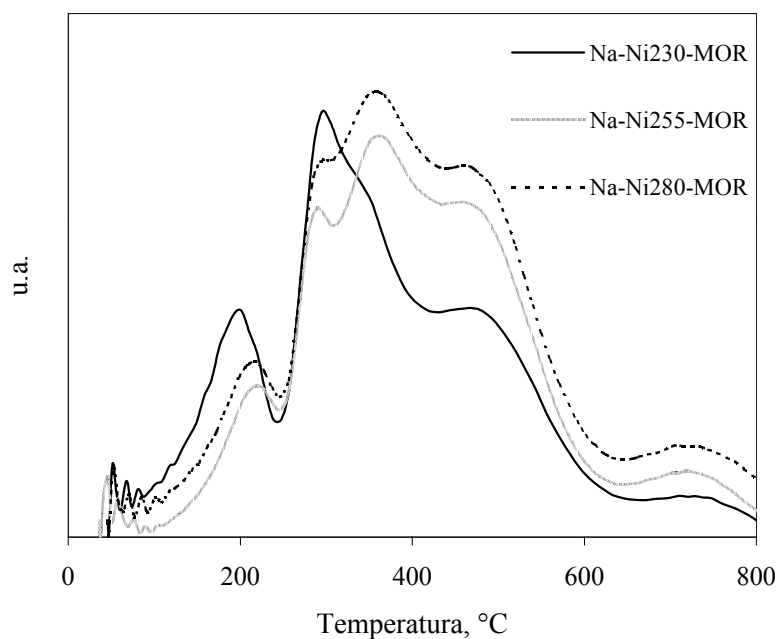
c) Experimentos de reducción a temperatura programada.

Con objeto de identificar y cuantificar las especies de níquel presentes en las muestras intercambiadas se realizaron experimentos de reducción a temperatura

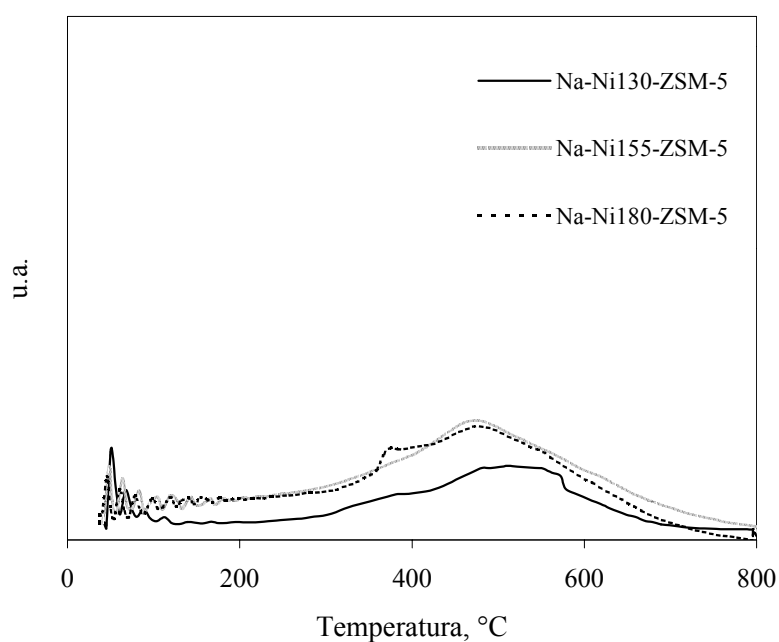
programada (experimentos de TPR) tal como se detalla en el apartado 4.3.3. En las Figuras 6.16 a 6.19 se muestran los experimentos de TPR para los catalizadores Na-Ni-MOR y Na-Ni-ZSM-5.



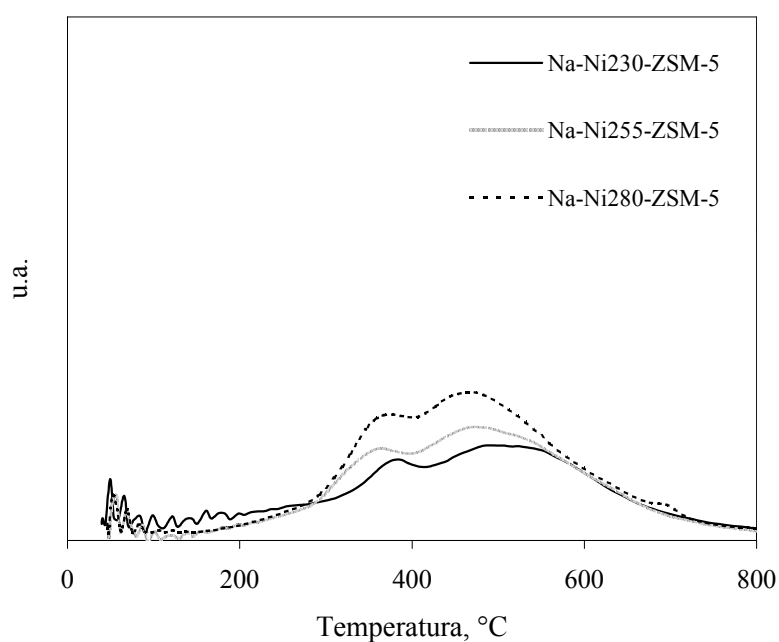
**Figura 6.16. TPR de los catalizadores de níquel basados en zeolita mordenita intercambiados una vez.**



**Figura 6.17. TPR de los catalizadores de níquel basados en zeolita mordenita intercambiados dos veces.**



**Figura 6.18. TPR de los catalizadores de níquel basados en zeolita ZSM-5 intercambiados una vez.**



**Figura 6.19. TPR de los catalizadores de níquel basados en zeolita ZSM-5 intercambiados dos veces.**

Puede observarse, para bajos contenidos metálicos, la existencia de un máximo alrededor de 505 °C, correspondiente a la reducción de la especie  $\text{Ni}^{2+}$

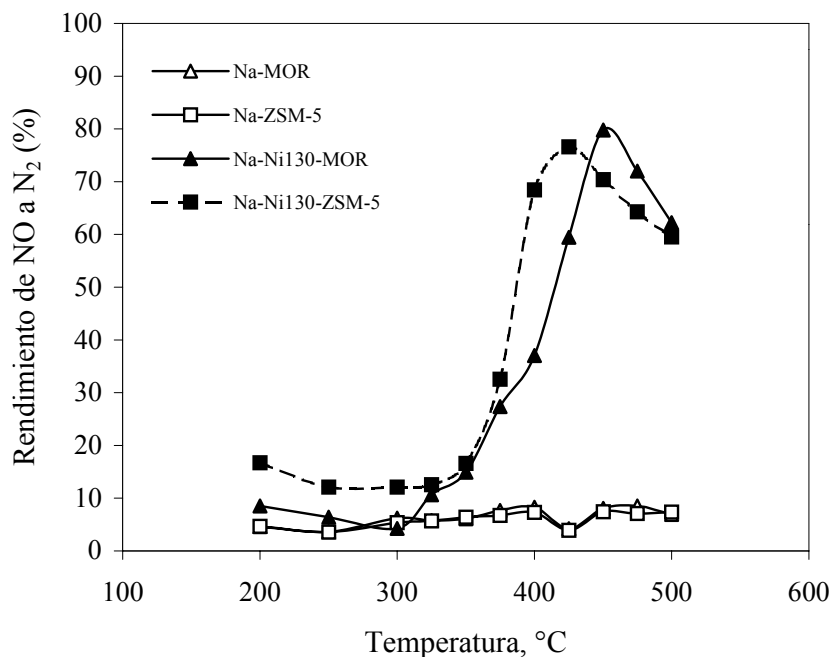
(Cañizares y col.; 1998). Al aumentar el contenido de metal este máximo se desplaza al intervalo 470-490 °C. Además de este pico, se observan dos hombros a 270 °C y 380 °C, cuya intensidad aumenta a medida que lo hace el contenido metálico. Estos corresponden a la reducción de óxido de níquel que interacciona de forma nula o muy débil con la zeolita.

ii) *Actividad en la reducción catalítica de NO.*

En la Tabla 6.14 se comparan, para todos los catalizadores preparados, los valores de rendimiento de NO a N<sub>2</sub> en función de la temperatura de reacción, indicándose en negrita los valores máximos de rendimiento. Asimismo, en la Figura 6.20 se presentan a modo de ejemplo los perfiles de rendimiento de NO a N<sub>2</sub> con la temperatura de reacción para los catalizadores Na-Ni130-MOR y Na-Ni130-ZSM-5 y los correspondientes a las zeolitas en forma sódica sin intercambiar.

**Tabla 6.14. Influencia del contenido en níquel sobre la actividad catalítica. Rendimiento de NO a N<sub>2</sub> empleando catalizadores basados en zeolita mordenita y ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>.**

			Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> (%)												
			T <sub>R</sub> (°C)	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500	
Nombre	W <sub>Ni</sub> (% en peso)	T <sub>II</sub> (°C)													
Na-Ni130-MOR	2,4	30	8,5	6,4	4,3	10,6	14,9	27,3	37,0	59,5	<b>79,8</b>	72,0	62,2		
Na-Ni155-MOR	2,5	55	4,9	21,4	23,3	22,9	23,9	35,7	59,1	<b>75,4</b>	69,9	61,9	41,8		
Na-Ni180-MOR	2,7	80	18,9	20,6	28,3	29,7	32,7	40,1	56,7	<b>71,2</b>	66,4	59,8	53,1		
Na-Ni230-MOR	3,0	30	14,6	15,6	18,8	18,8	30,7	43,8	64,6	<b>67,9</b>	61,7	58,5	47,8		
Na-Ni255-MOR	3,2	55	11,6	13,6	23,0	26,5	30,6	36,1	49,5	<b>60,2</b>	52,9	46,3	45,6		
Na-Ni280-MOR	3,3	80	9,3	12,4	15,5	18,8	26,9	39,2	<b>44,6</b>	42,4	40,0	33,5	32,3		
Na-Ni130-ZSM-5	0,3	30	16,7	12,1	12,1	12,6	16,6	32,6	68,4	<b>76,6</b>	70,4	64,3	59,5		
Na-Ni155-ZSM-5	0,6	55	12,0	9,3	8,8	10,1	14,3	27,9	71,3	<b>74,9</b>	67,6	63,6	58,6		
Na-Ni180-ZSM-5	0,8	80	10,2	10,2	13,3	14,3	25,2	45,9	<b>74,6</b>	72,8	65,7	63,4	61,9		
Na-Ni230-ZSM-5	0,5	30	9,6	8,5	10,6	14,9	19,1	33,6	<b>69,7</b>	69,1	64,3	60,4	56,8		
Na-Ni255-ZSM-5	0,7	55	17,4	10,7	12,6	13,6	21,7	35,7	<b>72,8</b>	68,3	63,1	60,3	43,2		
Na-Ni280-ZSM-5	1,1	80	14,9	12,5	15,8	18,8	24,4	41,6	<b>72,1</b>	68,6	64,4	59,6	53,3		



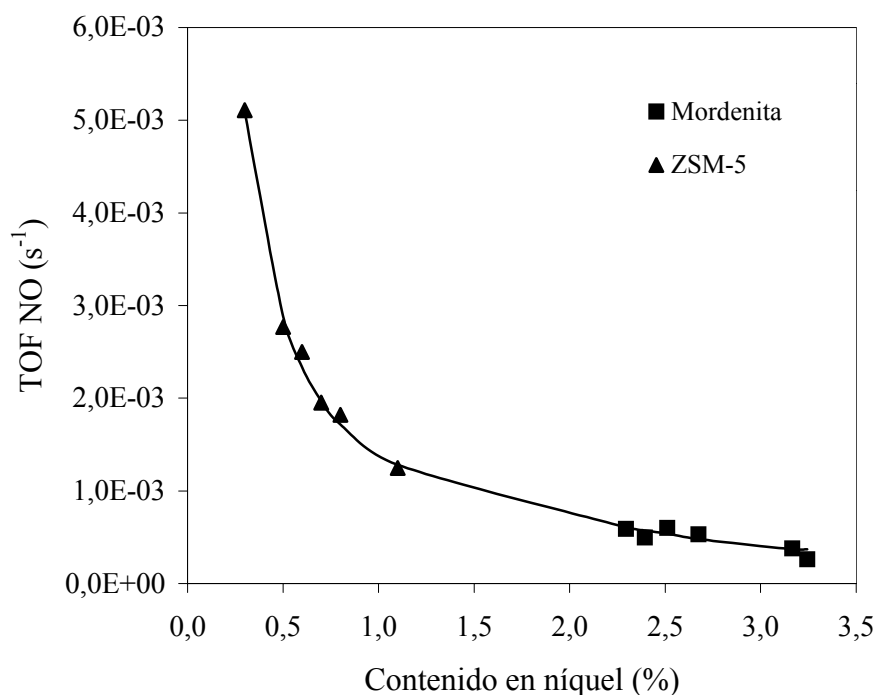
**Figura 6.20. Influencia del contenido en níquel sobre la actividad en la reducción catalítica de NO. Rendimiento de NO a N<sub>2</sub> empleando Na-Ni130-MOR y Na-Ni130-ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>.**

Se puede observar que, debido al bajo contenido metálico, todos los catalizadores basados en la zeolita ZSM-5 muestran una tendencia similar en los valores de rendimiento. Como se indicó en la Tabla 6.12, en ningún caso se rebasa un grado de intercambio iónico mayor del 100 %, al contrario de lo que ocurría tanto en los catalizadores de cobre como en los de cobalto.

En los catalizadores basados en mordenita, se puede apreciar que un aumento del contenido metálico, produce un desplazamiento del máximo de rendimiento hacia temperaturas menores. Al incrementarse el contenido en níquel se produce una pérdida de rendimiento, tal como ocurría en los catalizadores preparados con cobre y cobalto. Esta pérdida de rendimiento podría justificarse debido a la mayor extensión de la reacción secundaria de combustión del hidrocarburo, consecuencia de la mayor presencia de especies de óxido de níquel sobre el catalizador.

En la Figura 6.21 se representa, para una temperatura de reacción de 400 °C (temperatura alrededor de la cual se localizarían los máximos de rendimiento), los valores de la velocidad de consumo de NO por mol de níquel en función del contenido de éste. Al igual que los casos anteriores, estos valores han sido calculados asumiendo que todo el metal soportado es activo para la reacción.





**Figura 6.21. TOF de NO. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>. Temperatura=425 °C.**

El TOF de NO decrece con la carga metálica de forma pronunciada hasta un contenido de Ni del 1,1 %, mientras que para valores mayores lo hace de forma más suave. Es de destacar que todos los puntos experimentales muestren la misma tendencia, independiente de la matriz zeolítica, lo que indicaría de nuevo que la etapa controlante del proceso es la química y que las especies de níquel accesibles responsables del proceso catalítico han de ser similares y distribuirse de la misma manera sobre el catalizador, independientemente del soporte aunque no del contenido metálico. Este comportamiento es similar al observado con los catalizadores intercambiados con cobre y cobalto.

#### **6.2.4. Influencia del contenido en manganeso.**

Con objeto de estudiar la influencia de la presencia y del contenido en manganeso en los catalizadores investigados, se realizaron series de experimentos, variando la temperatura de reacción con zeolitas, inicialmente en forma sódica, intercambiadas a distintas temperaturas con una disolución de acetato de manganeso, en una o dos etapas consecutivas de intercambio (Tablas 5.47 a 5.58).

i) *Caracterización de los catalizadores.*

## a) Contenido metálico.

En la Tabla 6.15 se muestra el contenido metálico de los catalizadores preparados, el número de etapas de intercambio iónico utilizado, la temperatura a que se llevaron a cabo éstas, el grado de intercambio iónico relativo alcanzado y el contenido en sodio.

**Tabla 6.15. Caracterización: Contenido metálico de los catalizadores de manganeso.**

Catalizador	Etapas de intercambio iónico-temperatura de intercambio iónico (°C)	Contenido en Mn (% en peso)	Grado de intercambio iónico (%)	Contenido en Na (% en peso)
Na-MOR	-	-	-	6,1
Na-Mn130-MOR	1-30	1,8	35	3,1
Na-Mn155-MOR	1-55	2,2	43	2,7
Na-Mn180-MOR	1-80	2,8	54	2,1
Na-Mn230-MOR	2-30	3,0	58	2,1
Na-Mn255-MOR	2-55	3,2	62	2,0
Na-Mn280-MOR	2-80	3,7	72	2,0
Na-ZSM-5	-	-	-	3,2
Na-Mn130-ZSM-5	1-30	0,3	14	2,0
Na-Mn155-ZSM-5	1-55	0,7	33	1,8
Na-Mn180-ZSM-5	1-80	1,2	56	1,6
Na-Mn230-ZSM-5	2-30	0,7	33	1,9
Na-Mn255-ZSM-5	2-55	1,0	47	1,6
Na-Mn280-ZSM-5	2-80	1,8	84	1,4

En la Tabla 6.15 se aprecia de nuevo un aumento del contenido metálico al hacerlo el número de etapas y la temperatura de intercambio. Puede apreciarse como el grado de intercambio iónico tampoco supera en ningún caso el valor del 100%. Asimismo, se puede observar como el contenido metálico es superior en el caso de los catalizadores basados en zeolita mordenita, como consecuencia de su mayor capacidad de intercambio iónico.

## b) Acidez.

En la Tabla 6.16 se muestra para todos los catalizadores intercambiados con manganeso la densidad de centros ácidos débiles, fuertes y total. Estas densidades fueron medidas mediante desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD de amoniaco), tal como se detalla en el apartado 4.3.3.

**Tabla 6.16. Acidez de los catalizadores de manganeso.**

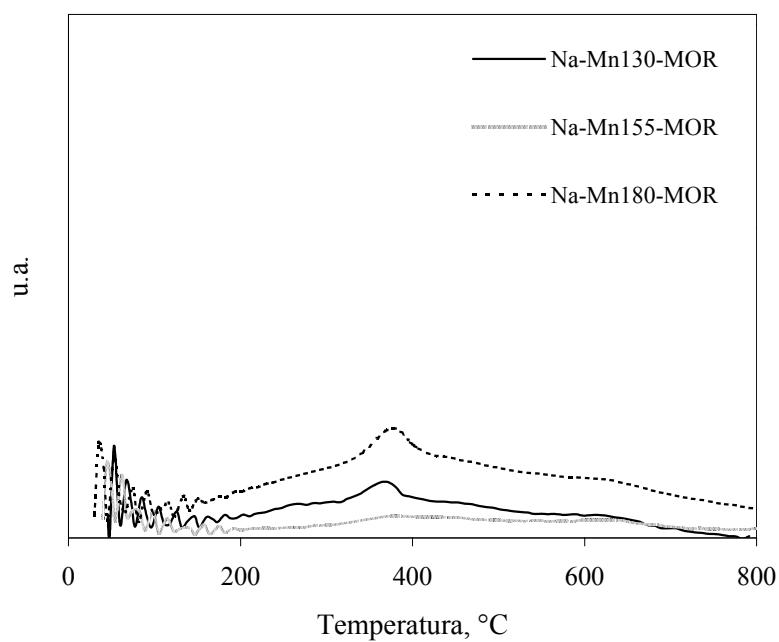
Catalizador	Contenido en Mn (% en peso)	Densidad total de centros ácidos (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Densidad de centros ácidos débiles (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Densidad de centros ácidos fuertes (mmol NH <sub>3</sub> /g)
Na-MOR	-	0,624	0,624 (290°C)	-
Na-Mn130-MOR	1,8	1,058	0,767 (284°C)	0,291 (586°C)
Na-Mn155-MOR	2,2	0,986	0,687 (270°C)	0,299 (590°C)
Na-Mn180-MOR	2,8	0,967	0,674 (275°C)	0,293 (590°C)
Na-Mn230-MOR	3,0	1,115	0,741 (284°C)	0,374 (605°C)
Na-Mn255-MOR	3,2	1,065	0,683 (292°C)	0,382 (591°C)
Na-Mn280-MOR	3,7	1,060	0,674 (301°C)	0,386 (595°C)
Na-ZSM-5	-	0,950	0,950 (295°C)	-
Na-Mn130-ZSM-5	0,3	0,521	0,465 (300°C)	0,056 (616°C)
Na-Mn155-ZSM-5	0,7	0,508	0,441 (293°C)	0,067 (516°C)
Na-Mn180-ZSM-5	1,2	0,452	0,382 (293°C)	0,070 (525°C)
Na-Mn230-ZSM-5	0,7	0,505	0,444 (290°C)	0,061 (525°C)
Na-Mn255-ZSM-5	1,0	0,501	0,431 (293°C)	0,070 (528°C)
Na-Mn280-ZSM-5	1,8	0,447	0,372 (296°C)	0,075 (536°C)

En los catalizadores basados en zeolita ZSM-5, aparece de nuevo un único pico centrado alrededor de 300 °C correspondiente a la acidez débil asociada al catión sodio. Como consecuencia de la sustitución de estos cationes por manganeso, se produce una disminución tanto de la acidez débil como de la total, detectándose en este caso valores muy bajos de acidez fuerte.

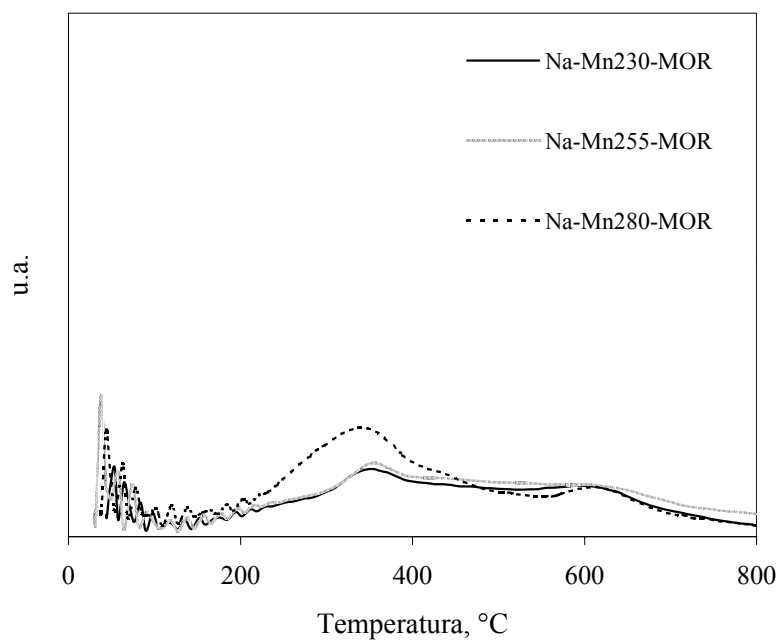
En el caso de los catalizadores basados en zeolita mordenita, la mayor densidad de centros ácidos justifica la existencia de acidez fuerte. Al igual que para los catalizadores basados en ZSM-5, un aumento en el contenido metálico provoca una pérdida de acidez débil. Asimismo se observa que al aumentar el grado de intercambio lo hace ligeramente la acidez fuerte. En general se aprecia una disminución de la densidad total, al aumentar tanto la temperatura de intercambio iónico como el grado del mismo.

c) Experimentos de reducción a temperatura programada.

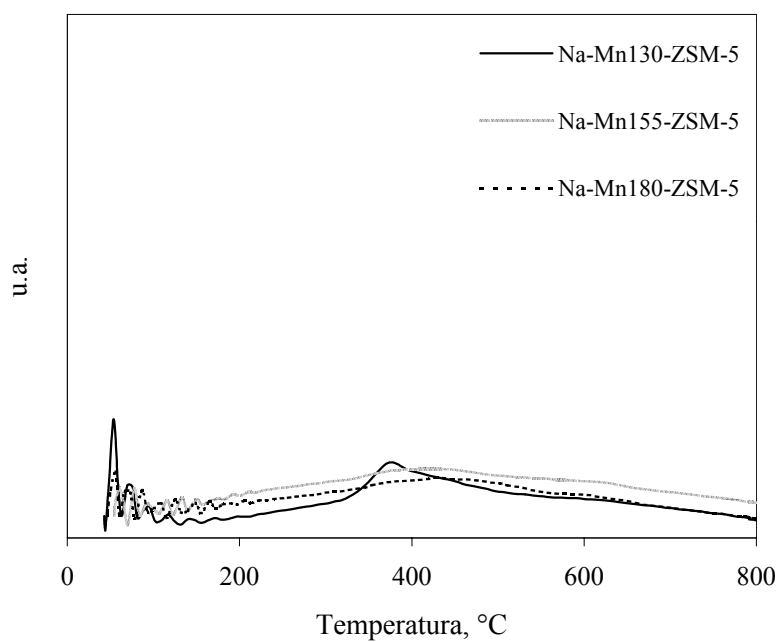
Con objeto de identificar y cuantificar las especies de manganeso presentes en el catalizador se realizaron experimentos de reducción a temperatura programada (experimentos de TPR) tal como se detalla en el apartado 4.3.3. En las Figuras 6.22 a 6.25 se muestran los experimentos de TPR para los catalizadores Na-Mn-MOR y Na-Mn-ZSM-5.



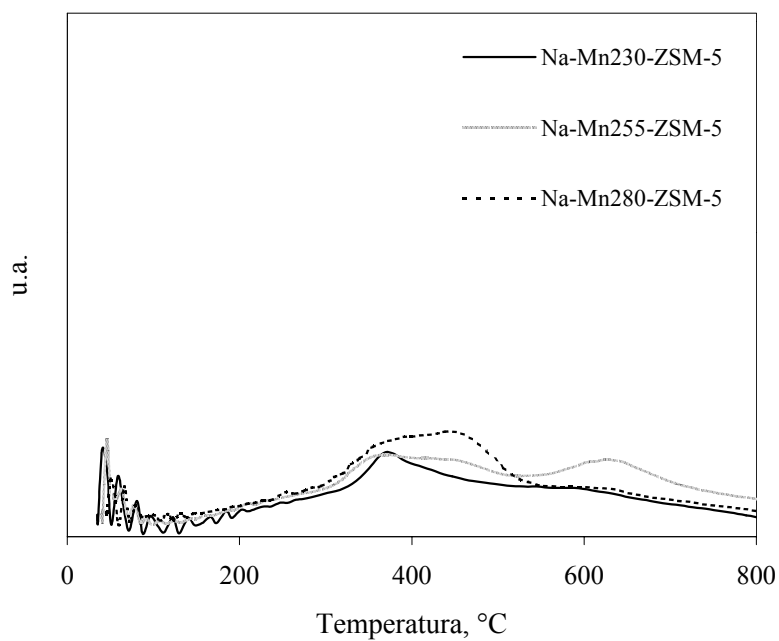
**Figura 6.22. TPR de los catalizadores de manganeso basados en zeolita mordenita intercambiados una vez.**



**Figura 6.23. TPR de los catalizadores de manganeso basados en zeolita mordenita intercambiados dos veces.**



**Figura 6.24. TPR de los catalizadores de manganeso basados en zeolita ZSM-5 intercambiados una vez.**



**Figura 6.25. TPR de los catalizadores de manganeso basados en zeolita ZSM-5 intercambiados dos veces.**

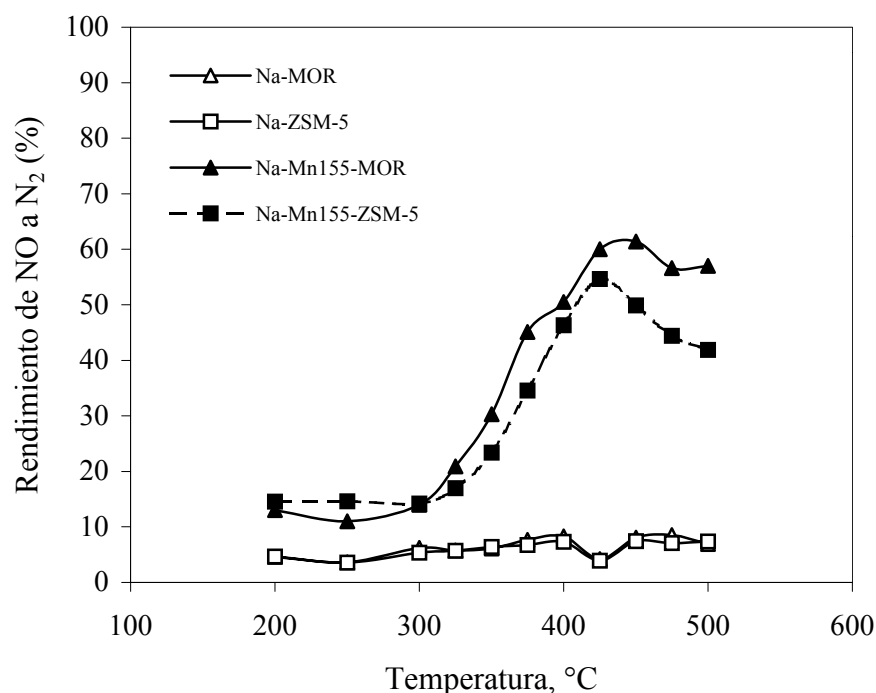
Pueden apreciarse dos picos, centrados a temperaturas próximas a 400 °C y entre 600-620 °C. El primer pico correspondería a la reducción de manganeso presente en las muestras en forma de  $\text{MnO}_2$  a  $\text{MnO}$  mediante la formación de intermedios  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Richter y col., 2000). El máximo centrado entre 600-620 °C corresponde a la reducción de  $\text{Mn}^{3+}$ , en forma de  $\text{Mn}^{3+}(\text{O}^-)$ , a  $\text{Mn}^{2+}$  (Mariscal y col., 1995; Bell y col., 1997). Según estos últimos autores la especie activa catalíticamente sería el catión  $\text{Mn}^{3+}$ , que puede ser reducido por el hidrocarburo a  $\text{Mn}^{2+}$ . Esta especie reaccionaría con las especies de NO oxidándose a  $\text{Mn}^{3+}$ , cerrándose así el ciclo de oxidación/reducción.

ii) *Actividad en la reducción catalítica de NO.*

En la Tabla 6.17 se comparan, para todos los catalizadores preparados, los valores de rendimiento de NO a  $\text{N}_2$  en función de la temperatura de reacción, indicándose en negrita los valores de máximo rendimiento. Asimismo, en la Figura 6.26 se presentan a modo de ejemplo los perfiles de rendimiento de NO a  $\text{N}_2$  con la temperatura de reacción para los catalizadores Na-Mn155-MOR y Na-Mn155-ZSM-5 y los correspondientes a las zeolitas en forma sódica sin intercambiar.

**Tabla 6.17. Influencia del contenido en manganeso sobre la actividad catalítica. Rendimiento de NO a  $\text{N}_2$  empleando catalizadores basados en zeolita mordenita y ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm;  $\text{C}_3\text{H}_6$ =1000 ppm;  $\text{O}_2$ =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000  $\text{h}^{-1}$ .**

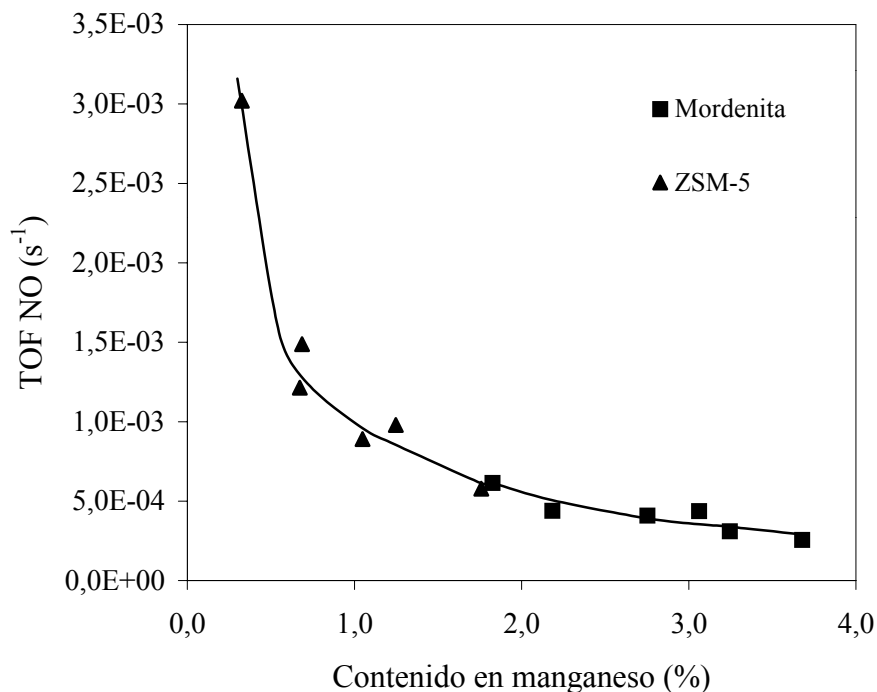
Nombre	W <sub>Mn</sub> (% en peso)	T <sub>II</sub> (°C)	Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> (%)												
			T <sub>R</sub> (°C)	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500	
Na-Mn130-MOR	1,8	30		17,8	18,9	23,2	24,2	35,4	44,0	50,2	51,2	<b>53,2</b>	51,3	49,2	
Na-Mn155-MOR	2,2	55		13,0	11,0	14,0	20,9	30,3	45,1	50,5	60,0	<b>61,4</b>	56,6	57,0	
Na-Mn180-MOR	2,8	80		14,7	14,1	25,8	32,9	39,9	53,5	56,9	<b>60,0</b>	59,3	58,7	54,0	
Na-Mn230-MOR	3,0	30		18,9	14,7	21,5	28,4	44,0	64,4	<b>73,6</b>	71,5	66,9	62,6	54,6	
Na-Mn255-MOR	3,2	55		13,4	9,2	19,0	26,1	35,2	41,5	<b>55,9</b>	53,8	50,7	46,5	40,8	
Na-Mn280-MOR	3,7	80		13,4	16,5	19,8	34,6	42,8	45,8	48,4	<b>50,4</b>	47,4	43,9	37,2	
Na-Mn130-ZSM-5	0,3	30		10,9	12,0	16,3	17,4	26,1	44,0	49,5	<b>52,7</b>	49,5	44,7	40,8	
Na-Mn155-ZSM-5	0,7	55		14,6	14,6	14,2	17,0	23,4	34,5	46,3	<b>54,6</b>	49,9	44,4	41,9	
Na-Mn180-ZSM-5	1,2	80		12,8	14,2	15,8	16,1	20,8	29,7	46,8	<b>65,2</b>	63,8	57,5	49,2	
Na-Mn230-ZSM-5	0,7	30		16,2	16,8	22,5	33,3	35,4	37,1	42,6	<b>43,6</b>	43,0	38,2	34,7	
Na-Mn255-ZSM-5	1,0	55		11,3	12,0	12,0	17,0	23,1	33,3	45,0	49,9	<b>52,3</b>	48,0	45,4	
Na-Mn280-ZSM-5	1,8	80		15,4	17,0	19,1	24,1	32,7	44,9	50,9	<b>54,3</b>	51,1	47,0	44,6	



**Figura 6.26. Influencia del contenido en manganeso sobre la actividad en la reducción catalítica de NO. Rendimiento de NO a N<sub>2</sub> empleando Na-Mn155-MOR y Na-Mn155-ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>.**

Se observa que los catalizadores basados en ZSM-5 presentan su máximo de rendimiento a una temperatura cercana a 425 °C, mientras que los de mordenita lo hacen en el rango 400-450 °C. Por encima de la temperatura del máximo, el valor promedio de la pérdida de rendimiento es del 18,8 % frente al 25,6, 36,7 y 26,7 % observado para zeolitas intercambiadas con cobre, cobalto y níquel, respectivamente. Al igual que en el resto de metales investigados, esta pérdida de rendimiento es debida a la mayor importancia de la reacción secundaria de oxidación a temperatura superior al máximo de rendimiento de NO.

En la Figura 6.27 se representa, para una temperatura de reacción de 425 °C (temperatura alrededor de la cual se localizarían los máximos de rendimiento), los valores de la velocidad de consumo de los NO por mol de manganeso en función del contenido de éste. Al igual que los casos anteriores, estos valores han sido calculados suponiendo que todo el metal soportado es activo para la reacción.



**Figura 6.27. TOF de NO. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>. Temperatura=425 °C.**

El TOF de NO decrece con la carga metálica de forma pronunciada hasta un contenido de Mn del 1,8 %, mientras que para valores mayores lo hace de forma más suave. Es de destacar que todos los puntos experimentales muestren la misma tendencia, independiente de la matriz zeolítica, lo que indicaría de nuevo que la etapa controlante del proceso es la química y que las especies de manganeso accesibles responsables del proceso catalítico han de ser similares y distribuirse de la misma manera sobre el catalizador, independientemente del soporte aunque no del contenido metálico. Este comportamiento es similar al observado con los catalizadores intercambiados con cobre, cobalto y níquel.

#### 6.2.5. Influencia del contenido en hierro.

Con objeto de estudiar la influencia de la presencia y del contenido en hierro en los catalizadores sobre la reacción de reducción catalítica selectiva de NO, empleando propeno como agente reductor, se realizaron series de experimentos, variando la temperatura de reacción con zeolitas, inicialmente en forma sódica,



intercambiadas a distintas temperaturas con una disolución de cloruro de hierro, en una o dos etapas consecutivas de intercambio (Tablas 5.59 a 5.70).

*i) Caracterización de los catalizadores.*

*a) Contenido metálico.*

En la Tabla 6.18 se muestra el contenido metálico de los catalizadores preparados, el número de etapas de intercambio iónico utilizado, la temperatura a que se llevaron a cabo éstas, el grado de intercambio iónico relativo alcanzado y el contenido en sodio.

**Tabla 6.18. Caracterización: Contenido metálico de los catalizadores de hierro.**

Catalizador	Etapas de intercambio iónico-temperatura de intercambio iónico (°C)	Contenido en Fe (% en peso)	Grado de intercambio iónico (%)	Contenido en Na (% en peso)
Na-MOR	-	-	-	6,1
Na-Fe130-MOR	1-30	1,9	18	2,1
Na-Fe155-MOR	1-55	2,0	19	1,9
Na-Fe180-MOR	1-80	2,6	25	1,8
Na-Fe230-MOR	2-30	3,0	29	1,3
Na-Fe255-MOR	2-55	3,2	31	1,1
Na-Fe280-MOR	2-80	4,2	40	1,0
Na-ZSM-5	-	-	-	3,2
Na-Fe130-ZSM-5	1-30	0,3	7	0,7
Na-Fe155-ZSM-5	1-55	0,4	9	0,6
Na-Fe180-ZSM-5	1-80	0,6	14	0,6
Na-Fe230-ZSM-5	2-30	0,7	16	0,4
Na-Fe255-ZSM-5	2-55	1,9	44	0,4
Na-Fe280-ZSM-5	2-80	2,1	48	0,3

Se puede apreciar como el contenido metálico es superior en el caso de los catalizadores basados en zeolita mordenita, consecuencia de su mayor capacidad de intercambio iónico.

## b) Acidez.

En la Tabla 6.19 se muestra para los catalizadores intercambiados con hierro la densidad de centros ácidos débiles, fuertes y total, medidas mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de amoníaco), tal como se detalla en el apartado 4.3.3.

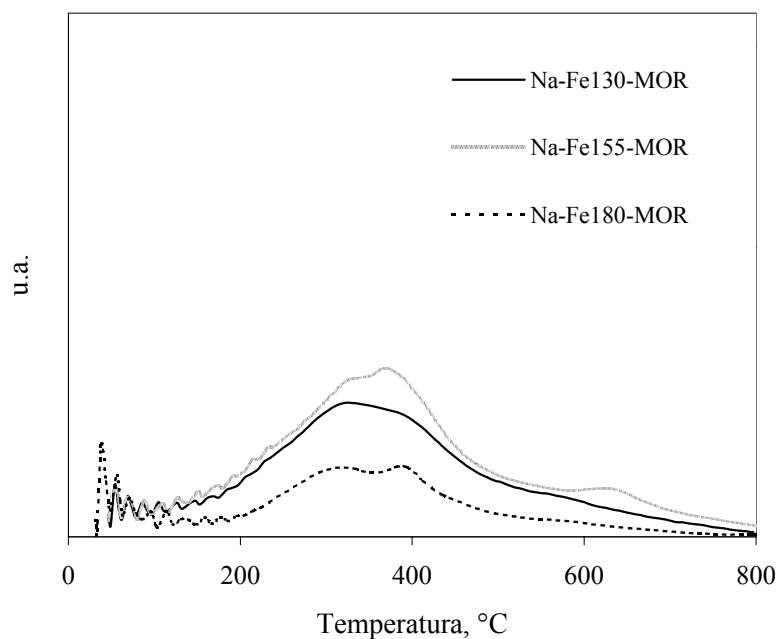
**Tabla 6.19. Acidez de los catalizadores de hierro.**

Catalizador	Contenido en Fe (% en peso)	Densidad total de centros ácidos (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Densidad de centros ácidos débiles (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Densidad de centros ácidos fuertes (mmol NH <sub>3</sub> /g)
Na-MOR	-	0,624	0,624 (290°C)	-
Na-Fe130-MOR	1,9	0,930	0,679 (275°C)	0,251 (491°C)
Na-Fe155-MOR	2,0	1,000	0,662 (266°C)	0,338 (479°C)
Na-Fe180-MOR	2,6	1,117	0,650 (301°C)	0,467 (444°C)
Na-Fe230-MOR	3,0	1,013	0,665 (273°C)	0,348 (496°C)
Na-Fe255-MOR	3,2	1,087	0,655 (271°C)	0,432 (509°C)
Na-Fe280-MOR	4,2	1,177	0,649 (269°C)	0,528 (503°C)
Na-ZSM-5	-	0,950	0,950 (295°C)	-
Na-Fe130-ZSM-5	0,3	0,736	0,568 (280°C)	0,168 (397°C)
Na-Fe155-ZSM-5	0,4	0,729	0,556 (275°C)	0,173 (397°C)
Na-Fe180-ZSM-5	0,6	0,320	0,241 (277°C)	0,079 (399°C)
Na-Fe230-ZSM-5	0,7	0,461	0,349 (278°C)	0,112 (395°C)
Na-Fe255-ZSM-5	1,9	0,595	0,448 (281°C)	0,147 (399°C)
Na-Fe280-ZSM-5	2,1	0,381	0,280 (289°C)	0,101 (403°C)

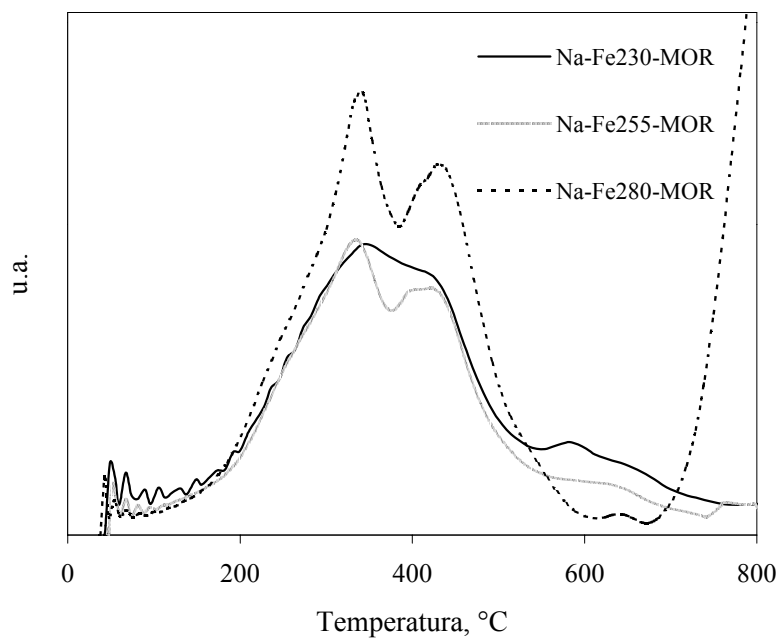
Se observa que al aumentar el contenido metálico se produce una pérdida de acidez débil, como consecuencia de la sustitución de los cationes sodio por cationes hierro y un ligero aumento inicial de la acidez fuerte. Este aumento también ha sido observado por otros investigadores (*Lee y col.*; 1999) y es atribuible a la hidrólisis de los cationes hierro, que origina partículas de óxido de hierro neutro y protones. Este efecto es más acusado en los catalizadores basados en zeolita mordenita, ya que el contenido en hierro en ésta es mayor.

## c) Experimentos de reducción a temperatura programada.

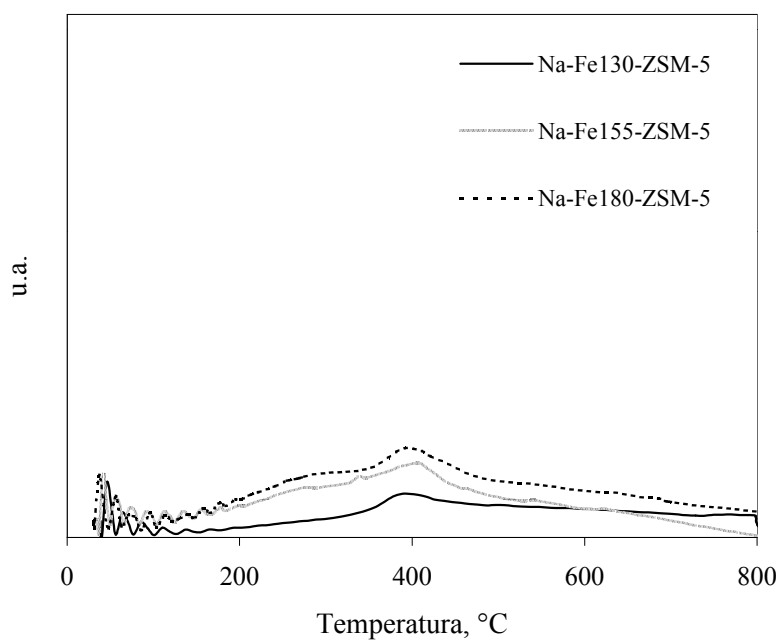
En las Figuras 6.28 a 6.31 se muestran los experimentos de TPR para los catalizadores Na-Fe-MOR y Na-Fe-ZSM-5.



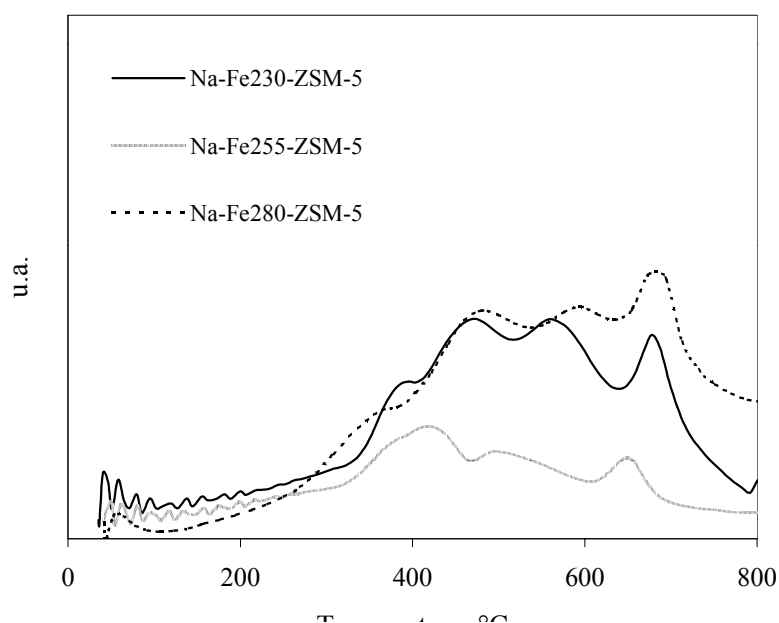
**Figura 6.28. TPR de los catalizadores de hierro basados en zeolita mordenita intercambiados una vez.**



**Figura 6.29. TPR de los catalizadores de hierro basados en zeolita mordenita intercambiados dos veces.**



**Figura 6.30. TPR de los catalizadores de hierro basados en zeolita ZSM-5 intercambiados una vez.**



**Figura 6.31. TPR de los catalizadores de hierro basados en zeolita ZSM-5 intercambiados dos veces.**

Se pueden apreciar varios máximos de reducción. El primero de ellos, centrado a 350 °C, estaría relacionado con la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  (Long y col., 2000). Sobre 450 °C aparece otro nuevo pico, que corresponde a la reducción de

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Lee y col., 1999). El pico correspondiente a la temperatura de 530-540 °C sería debido a la reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a hierro metálico (Long y col., 2000), mientras que el pequeño centrado en 600 °C correspondería a la reducción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{FeO}$  (Lee y col., 1999). Los picos a mayor temperatura corresponderían a la reducción de algunos iones  $\text{Fe}^{2+}$  reducidos irreversiblemente a  $\text{FeO}$  que sólo están presentes en aquellos catalizadores basados en zeolita mordenita con elevados contenidos metálicos (Lee y col., 1999).

En la Tabla 6.20 se muestra, para todos los catalizadores preparados, el consumo total de  $\text{H}_2$  (mol de  $\text{H}_2$ /mol de Fe presente en el catalizador) en los experimentos de TPR.

**Tabla 6.20. Influencia del contenido en hierro. Caracterización de los catalizadores. Consumo de  $\text{H}_2$ .**

Catalizador	Contenido en Fe (% en peso)	$\text{H}_2/\text{Fe}$ (mol/mol) Total
Na-MOR	-	-
Na-Fe130-MOR	1,9	0,362
Na-Fe155-MOR	2,0	0,411
Na-Fe180-MOR	2,6	0,393
Na-Fe230-MOR	3,0	0,375
Na-Fe255-MOR	3,2	0,368
Na-Fe280-MOR	4,2	0,409
Na-ZSM-5	-	-
Na-Fe130-ZSM-5	0,3	0,472
Na-Fe155-ZSM-5	0,4	0,451
Na-Fe180-ZSM-5	0,6	0,471
Na-Fe230-ZSM-5	0,7	0,469
Na-Fe255-ZSM-5	1,9	0,483
Na-Fe280-ZSM-5	2,1	0,493

Como se puede observar, al integrar el área de las curvas de TPR para los catalizadores ensayados se obtienen valores cercanos a 0,5 mol  $\text{H}_2$ /mol Fe, correspondiente a la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ . Los valores inferiores a 0,5, sugieren, de acuerdo con Long y col. (2000), que parte de los cationes presentes en la zeolita, no se encuentran como  $\text{Fe}^{3+}$ , sino como  $\text{Fe}^{2+}$ .

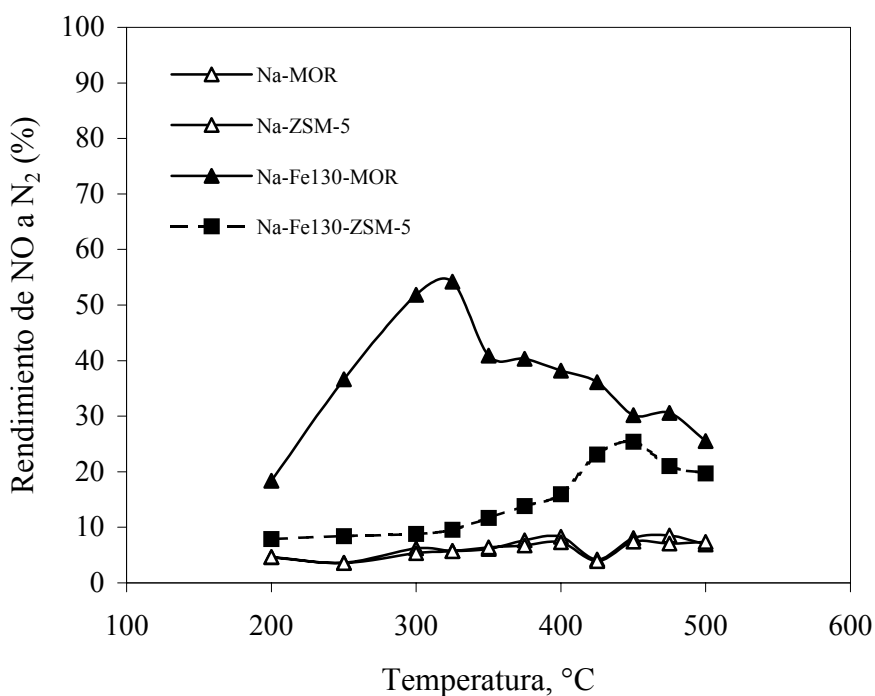
ii) *Actividad en la reducción catalítica de NO.*

En la Tabla 6.21 se comparan, para todos los catalizadores preparados, los valores de rendimiento de NO a  $\text{N}_2$  en función de la temperatura de reacción, indicándose en negrita los valores máximos de rendimiento. Asimismo, en la Figura 6.32 se presentan a modo de ejemplo los perfiles de rendimiento de NO a  $\text{N}_2$  con la

temperatura de reacción para los catalizadores Na-Fe130-MOR y Na-Fe130-ZSM-5 y los correspondientes a las zeolitas en forma sódica sin intercambiar.

**Tabla 6.21. Influencia del contenido en hierro sobre la actividad catalítica. Rendimiento de NO a N<sub>2</sub> empleando catalizadores basados en zeolita mordenita y ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>.**

Nombre	W <sub>Fe</sub> (% en peso)	T <sub>II</sub> (°C)	Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> (%)											
			T <sub>R</sub> (°C)	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
Na-Fe130-MOR	1,9	30		18,4	36,6	51,8	<b>54,2</b>	40,9	40,3	38,2	36,1	30,2	30,6	25,5
Na-Fe155-MOR	2,0	55		13,7	28,9	44,8	<b>46,6</b>	44,2	36,8	30,8	27,5	24,8	22,6	22,0
Na-Fe180-MOR	2,6	80		8,0	25,5	52,0	<b>56,2</b>	48,8	43,4	39,4	35,2	34,4	30,7	27,6
Na-Fe230-MOR	3,0	30		19,7	29,6	35,7	37,7	39,0	<b>42,6</b>	39,1	37,2	34,4	30,2	26,3
Na-Fe255-MOR	3,2	55		18,8	33,6	<b>45,2</b>	43,3	41,5	40,6	39,1	38,3	32,0	29,7	25,8
Na-Fe280-MOR	4,2	80		26,1	43,6	47,2	<b>47,6</b>	45,3	42,5	40,8	36,8	31,6	26,3	24,2
Na-Fe130-ZSM-5	0,3	30		7,9	8,4	8,8	9,6	11,7	13,8	16,0	23,1	<b>25,4</b>	21,0	19,7
Na-Fe155-ZSM-5	0,4	55		8,2	8,4	8,7	9,5	10,5	11,6	14,7	20,8	<b>21,9</b>	17,7	16,0
Na-Fe180-ZSM-5	0,6	80		10,1	14,1	15,2	15,2	14,7	16,2	16,9	<b>29,3</b>	28,6	27,5	16,2
Na-Fe230-ZSM-5	0,7	30		4,6	5,0	5,3	6,3	7,4	7,4	7,9	8,9	<b>14,7</b>	8,4	4,2
Na-Fe255-ZSM-5	1,9	55		10,8	11,3	16,9	<b>22,5</b>	21,3	20,6	12,8	11,3	10,8	8,8	6,3
Na-Fe280-ZSM-5	2,1	80		7,0	4,3	4,3	5,4	6,5	7,6	7,6	10,9	15,2	20,7	<b>30,2</b>



**Figura 6.32. Influencia del contenido en hierro sobre la actividad en la reducción catalítica de NO. Rendimiento de NO a N<sub>2</sub> empleando Na-Fe130-MOR y Na-Fe130-ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>.**

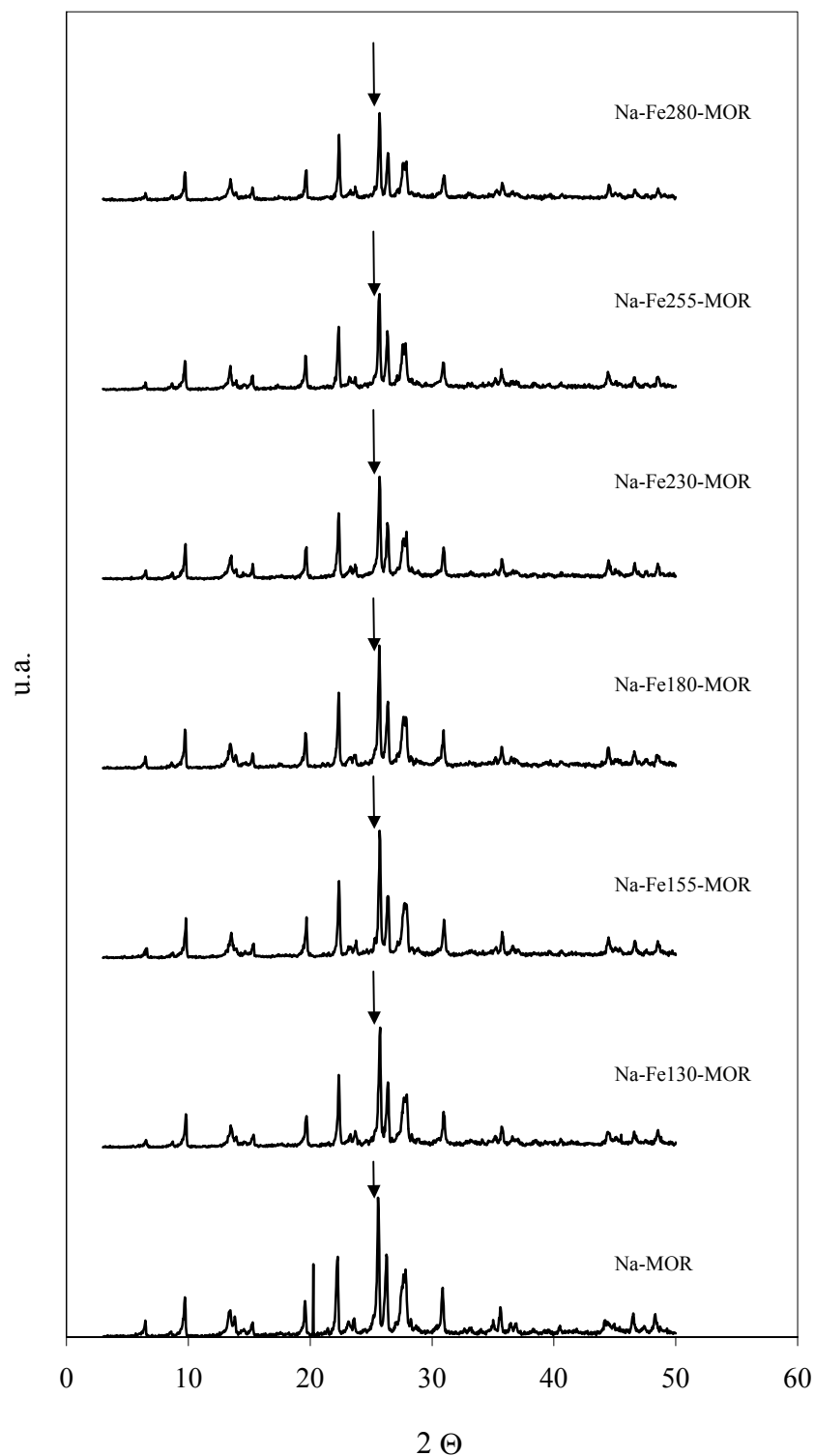
Puede observarse, en primer lugar, que los catalizadores basados en zeolita mordenita tienen valores de rendimiento superiores a los de zeolita ZSM-5. Este efecto es debido a la mayor disponibilidad de metal en la estructura de aquella zeolita frente a la de ZSM-5. A medida que aumenta el contenido en metal, se produce una disminución del rendimiento, debido en parte, a la formación de óxidos de hierro, observados en los experimentos de TPR, los cuales son catalizadores bien conocidos para la oxidación de hidrocarburos (*Baldi y col.*, 1998; *Lee y col.*, 1999). La combustión directa del hidrocarburo sobre estas partículas de óxido reduce la selectividad para la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno, al disminuir la disponibilidad del mismo. Por otro lado, se produce una pérdida de cristalinidad, debida a la distorsión de la estructura zeolítica causada por la aparición de grandes partículas de óxidos de hierro, que además podría dificultar la accesibilidad de las moléculas reaccionantes a los centros activos catalíticamente, Figura 6.33.

A diferencia de lo realizado con los otros catalizadores, no se ha considerado oportuno estudiar la velocidad de consumo de NO en éste, debido al amplio rango, sin una tendencia definida, de temperaturas correspondientes a los máximos de rendimiento observados.

#### **6.2.6. Selección de catalizadores base.**

Una vez analizado el comportamiento de los distintos catalizadores preparados hasta el momento, se decidió realizar un estudio comparativo de los mismos con objeto de seleccionar los más adecuados para la continuación de esta investigación.

En la Tabla 6.22 se recogen los valores de rendimiento de NO a N<sub>2</sub> en función de la temperatura de reacción, para los diez catalizadores que han presentado mayor actividad, ordenados de forma decreciente en relación al máximo rendimiento alcanzado (en negrita se indican los valores máximos).



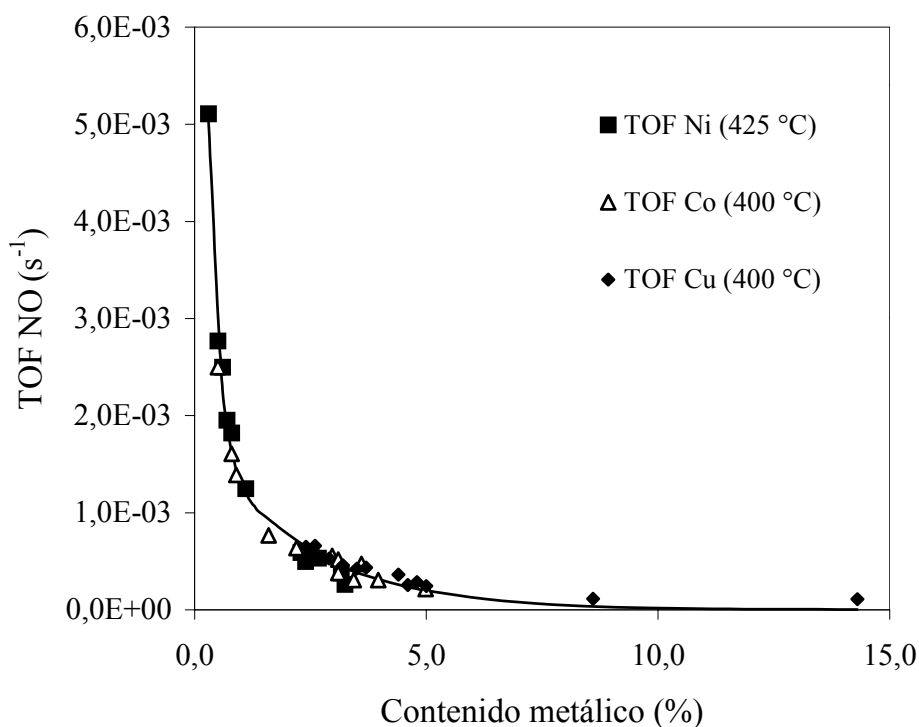
**Figura 6.33. Selección y preparación del catalizador. Influencia del contenido en hierro. Difractogramas de rayos X.**



**Tabla 6.22. Rendimiento de NO a N<sub>2</sub> empleando catalizadores basados en zeolita mordenita y ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>.**

Nombre	W <sub>Me</sub> (% en peso)	Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> (%)											
		T <sub>R</sub> (°C)	200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500
Na-Co180-MOR	3,2		25,2	25,1	26,8	56,5	70,0	80,6	<b>84,8</b>	77,5	73,3	71,2	64,0
Na-Co155-MOR	3,1		14,7	16,0	19,2	31,1	57,6	81,4	<b>82,0</b>	78,1	73,9	67,2	58,7
Na-Co130-MOR	3,0		8,9	12,2	21,6	35,1	65,1	77,7	<b>79,9</b>	78,0	73,3	68,7	60,1
Na-Ni130-MOR	2,4		8,5	6,4	4,3	10,6	14,9	27,3	37,0	59,5	<b>79,8</b>	72,0	62,2
Na-Cu155-ZSM-5	2,6		6,6	6,6	14,3	54,0	71,8	78,9	<b>79,0</b>	73,1	69,1	65,8	59,8
Na-Cu255-ZSM-5	3,7		13,0	15,0	25,6	62,3	<b>78,5</b>	75,4	74,2	68,9	65,0	58,1	54,0
Na-Cu280-ZSM-5	14,3		19,9	20,2	61,5	72,5	<b>77,6</b>	76,8	73,7	69,4	64,8	63,4	56,5
Na-Ni130-ZSM-5	0,3		16,7	12,1	12,1	12,6	16,6	32,6	68,4	<b>76,6</b>	70,4	64,3	59,5
Na-Cu130-ZSM-5	2,4		8,0	9,7	41,3	63,4	72,8	<b>76,1</b>	71,9	65,2	62,4	58,4	53,4
Na-Ni155-MOR	2,5		4,9	21,4	23,3	22,9	23,9	35,7	59,1	<b>75,4</b>	69,9	61,9	41,8

Puede apreciarse como los mejores catalizadores son aquellos intercambiados con cobalto, níquel y cobre, y que la máxima actividad se logra con catalizadores basados en la zeolita mordenita intercambiada con Co y Ni, aunque éstos no superan significativamente a los alcanzados con catalizadores basados en ZSM-5. También se puede observar que de los basados en mordenita el metal más activo es el cobalto, seguido por el níquel. En la Figura 6.34 se muestran para las temperaturas correspondientes al máximo de rendimiento (distintas de unos catalizadores a otros), los valores de velocidad de consumo de NO por mol de metal, TOF, en función del contenido de éste, para todos los catalizadores intercambiados con cobalto, níquel y cobre. Puede apreciarse como esta magnitud es independiente, para un contenido metálico dado, del metal y del soporte utilizado. Este resultado confirmaría el hecho de que la etapa controlante sea la química y que los diferencias de temperatura correspondientes al máximo de rendimiento se debe a las distintas actividades intrínsecas de cada metal. En cualquier caso, lo que parece claro es que una vez alcanzado ese valor máximo de rendimiento de NO a N<sub>2</sub> empieza a resultar importante la reacción secundaria de combustión de hidrocarburos.



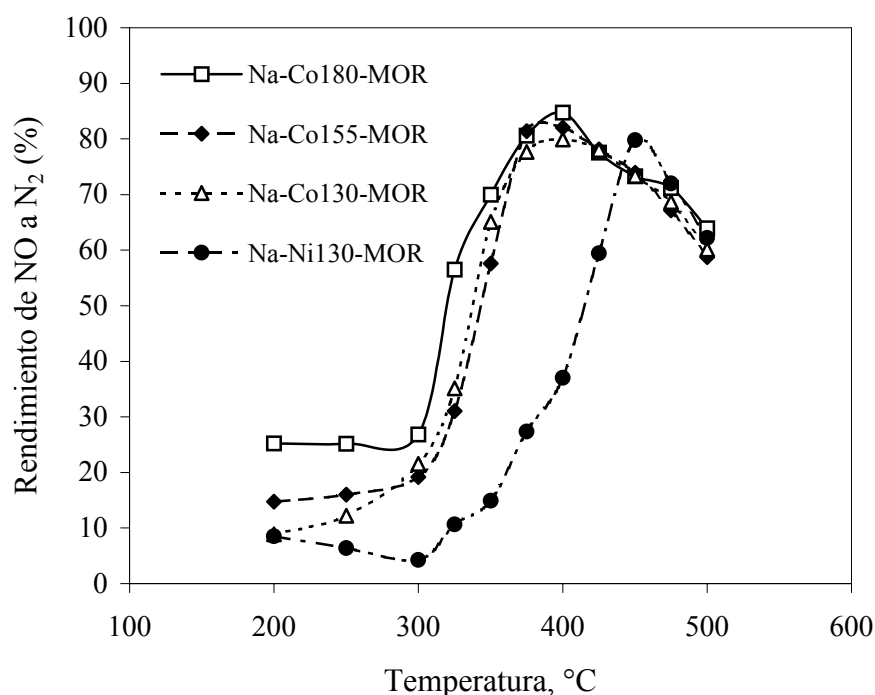
**Figura 6.34. TOF de NO. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>.**

En la Tabla 6.23 y en la Figura 6.35 se muestran, para los catalizadores más activos, los resultados de caracterización y de rendimiento máximo de NO a N<sub>2</sub>, así como la temperatura correspondiente al mismo. Comparando los resultados alcanzados con los catalizadores de mordenita intercambiados con cobalto, puede apreciarse que prácticamente todos los parámetros son coincidentes a excepción de la razón H<sub>2</sub>/Me. Precisamente, el máximo rendimiento se alcanza para el catalizador con mayor valor de esta razón. Como se ha comentado en la sección correspondiente, este hecho indicaría la existencia de la especie Co<sup>3+</sup> sobre la superficie del catalizador.

Asimismo puede apreciarse que los catalizadores más activos, los basados en mordenita, muestran un moderado contenido metálico, y que el catalizador intercambiado con níquel presenta un máximo de rendimiento a una temperatura superior a los catalizadores intercambiados con cobalto (en torno a 50-75 °C).

**Tabla 6.23. Selección de catalizadores base. Caracterización de los catalizadores y rendimiento máximo.**

Catalizador	Contenido en Me (% en peso)	Densidad total de centros ácidos (mmol NH <sub>3</sub> /g)	H <sub>2</sub> /Me (mol/mol) Total	Máximo de rendimiento de NO a N <sub>2</sub> (%)	Temperatura del máximo de rendimiento de NO a N <sub>2</sub> (°C)
Na-Co180-MOR	3,2	1,068	1,424	84,8	400
Na-Co155-MOR	3,1	1,081	1,187	82,0	400
Na-Co130-MOR	3,0	1,085	1,115	79,9	400
Na-Ni130-MOR	2,4	1,308	0,573	79,8	450

**Figura 6.35. Selección de catalizadores base. Actividad en la reducción catalítica de NO. Rendimiento de NO a N<sub>2</sub>. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>.**

De acuerdo con estos resultados, se seleccionó la zeolita mordenita porque, aparte de que los catalizadores basados en ella eran más activos catalíticamente, presenta la ventaja adicional de que se encuentra en la naturaleza, a diferencia de la zeolita ZSM-5, cuyo origen es sintético, lo que facilitaría su posible uso industrial sin depender de licenciataria o patente alguna. De entre todos los metales empleados hasta el momento, se seleccionaron para etapas posteriores de esta investigación el Co y el Ni, que eran los que daban lugar a catalizadores más activos catalíticamente

y que, además, no han sido tan estudiados como los basados en Cu. Como temperatura de intercambio se seleccionó la de 30 °C, ya que a pesar de presentar unos valores ligeramente inferiores al máximo rendimiento, obtenido para una temperatura de 80 °C, es más asequible, tanto técnica como económicamente, pudiéndose compensar con ello la pérdida de rendimiento (4,9 puntos porcentuales).

### 6.3. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE COCATIONES.

Una vez seleccionados los catalizadores base se procedió al estudio de la influencia que tiene la presencia de cocationes. El objeto último de este estudio es la selección de un catalizador con la mayor resistencia posible al agua y al SO<sub>2</sub>. Estas especies normalmente acompañan a los NO<sub>x</sub> en los efluentes gaseosos contaminados.

Partiendo de los catalizadores seleccionados en la etapa anterior se realizó series de experimentos, variando la temperatura de reacción, empleando como cocationes paladio, calcio y plata. El método de preparación seguido se detalla en el apartado 4.2.2. La elección de estos cocationes se basa en la actividad intrínseca de las especies de Pd (*Shimizu y col.*, 2000; *Descorme y col.*, 1998), de óxidos de calcio (*Fliatoura y col.*, 1999) y de plata (*Chajar y col.*, 1998; *Keshavaraja y col.*, 2000) en la reacción de reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub>. Por otro lado, además de emplear la zeolita de partida en forma sódica, se consideró conveniente partir también de zeolita mordenita en forma ácida, a pesar de las desventajas presentadas en el apartado 6.1.4, ya que estudios recientes han sugerido que ésta muestra una mejor resistencia al envenenamiento (*Budi y col.*, 1997; *Ohtsuka y col.*, 1999; *Shichi y col.*, 2001).

#### i) *Caracterización de los catalizadores.*

##### a) Contenido metálico.

En la Tabla 6.24 se muestran para cada uno de los catalizadores preparados el contenido en cada uno de los metales, así como los respectivos niveles de intercambio iónico, siendo Me<sub>1</sub> la cantidad del metal intercambiado en primer lugar y Me<sub>2</sub> el metal incorporado en segundo lugar (Tablas 5.71 a 5.82). En el apartado 11.1 se recoge la explicación detallada de la nomenclatura utilizada.

**Tabla 6.24. Caracterización: Contenido metálico de los catalizadores con cocationes.**

Catalizador	Contenido en Me <sub>1</sub> (% en peso) (Ag, Ca, Pd)	Contenido en Me <sub>2</sub> (% en peso) (Co, Ni)	Nivel de intercambio iónico de Me <sub>1</sub> (%) (Ag, Ca, Pd)	Nivel de intercambio iónico de Me <sub>2</sub> (%) (Co, Ni)
Na-Co130-MOR	-	3,0	-	55
Na-Ag130-Co130-MOR	1,2	2,3	6	42
H-Ag130-Co130-MOR	1,4	2,6	7	48
Na-Ca130-Co130-MOR	1,1	2,3	29	41
H-Ca130-Co130-MOR	1,3	3,0	34	54
Na-Pd130-Co130-MOR	1,3	2,1	13	38
H-Pd130-Co130-MOR	1,5	2,6	15	48
Na-Ni130-MOR	-	2,4	-	44
Na-Ag130-Ni130-MOR	1,3	2,0	6	36
H-Ag130-Ni130-MOR	1,4	2,1	7	38
Na-Ca130-Ni130-MOR	1,1	2,1	29	37
H-Ca130-Ni130-MOR	1,2	2,7	33	49
Na-Pd130-Ni130-MOR	1,3	1,9	13	35
H-Pd130-Ni130-MOR	1,5	2,4	15	44

Puede apreciarse que para los catalizadores intercambiados a partir de la forma ácida se obtienen valores de contenido metálico superiores a los obtenidos a partir de la zeolita en forma sódica. Esto es debido a la mayor selectividad de la zeolita hacia el catión sodio (*Helfferrich*, 1962), es decir la zeolita presenta una mayor tendencia a retener el catión sodio que el protón, por lo que, en igualdad de condiciones, serán más fáciles de intercambiar zeolitas en forma ácida que zeolitas en forma sódica, obteniéndose mayores contenidos metálicos en dichas zeolitas ácidas. Es de destacar los elevados niveles de intercambio iónico obtenidos al emplear calcio como coción debido a la elevada selectividad de la zeolita por dicho catión (*Helfferrich*, 1962).

b) Acidez.

En la Tabla 6.25 se muestra para todos los catalizadores modificados la densidad de centros ácidos débiles, fuertes y total, medida mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de amoníaco), tal como se detalla en el apartado 4.3.3.

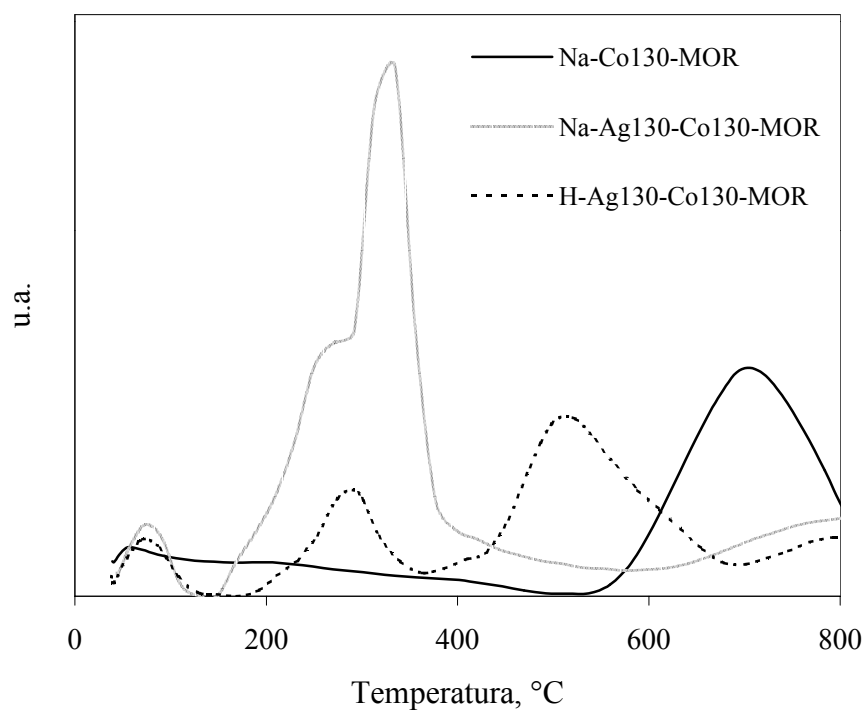
**Tabla 6.25. Acidez de los catalizadores con cocationes.**

Catalizador	Contenido en Me <sub>1</sub> (% en peso) (Ag, Ca, Pd)	Contenido en Me <sub>2</sub> (% en peso) (Co, Ni)	Densidad total de centros ácidos (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Densidad de centros ácidos débiles (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Densidad de centros ácidos fuertes (mmol NH <sub>3</sub> /g)
Na-Co130-MOR	-	3,0	1,085	0,785 (273°C)	0,300 (638°C)
Na-Ag130-Co130-MOR	1,2	2,3	2,092	0,600 (303°C)	1,492 (469°C)
H-Ag130-Co130-MOR	1,4	2,6	2,150	0,387 (308°C)	1,763 (494°C)
Na-Ca130-Co130-MOR	1,1	2,3	1,562	1,562 (297°C)	-
H-Ca130-Co130-MOR	1,3	3,0	1,712	1,164 (295°C)	0,548 (501°C)
Na-Pd130-Co130-MOR	1,3	2,1	1,918	1,821 (323°C)	0,097 (520°C)
H-Pd130-Co130-MOR	1,5	2,6	2,398	1,768 (325°C)	0,630 (527°C)
Na-Ni130-MOR	-	2,4	1,308	0,842 (274°C)	0,466 (541°C)
Na-Ag130-Ni130-MOR	1,3	2,0	2,639	0,651 (312°C)	1,988 (470°C)
H-Ag130-Ni130-MOR	1,4	2,1	2,700	0,412 (315°C)	2,288 (479°C)
Na-Ca130-Ni130-MOR	1,1	2,1	1,493	1,493 (285°C)	-
H-Ca130-Ni130-MOR	1,2	2,7	1,693	1,215 (286°C)	0,478 (485°C)
Na-Pd130-Ni130-MOR	1,3	1,9	1,892	1,394 (320°C)	0,498 (510°C)
H-Pd130-Ni130-MOR	1,5	2,4	2,286	1,523 (320°C)	0,763 (512°C)

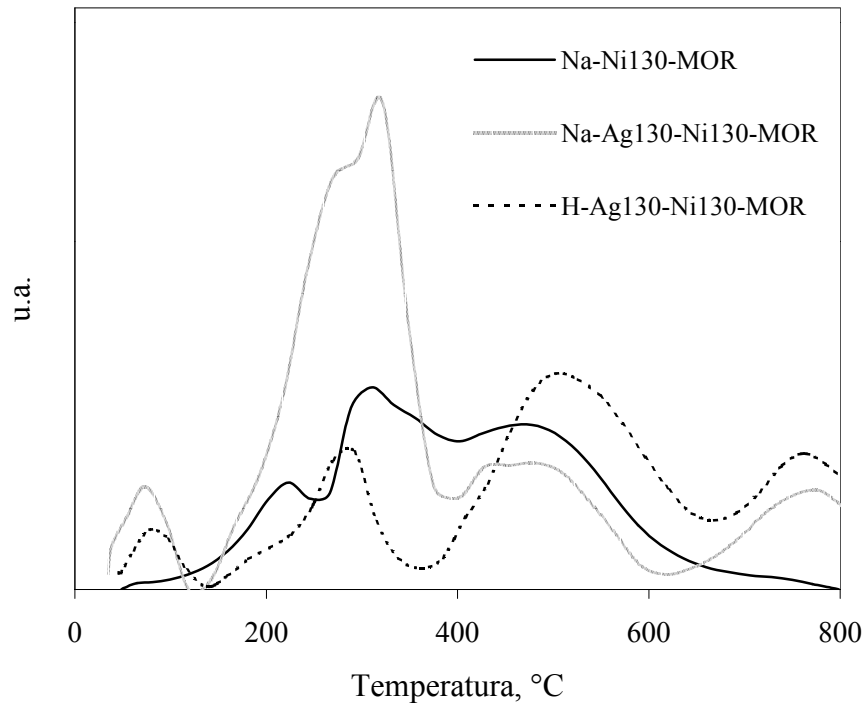
Como era de esperar, los catalizadores basados en mordenita en forma ácida, presentan valores de la acidez fuerte mayores que los basados en la forma sódica. Se puede observar además que, en el caso de emplear como cocationes calcio o paladio, no se obtienen valores de acidez fuerte tan significativos como los obtenidos con plata. En el caso del calcio, este dato no es sorprendente porque, al contrario que los metales de transición de la primera línea, el calcio no presenta carácter ácido.

c) Experimentos de reducción a temperatura programada.

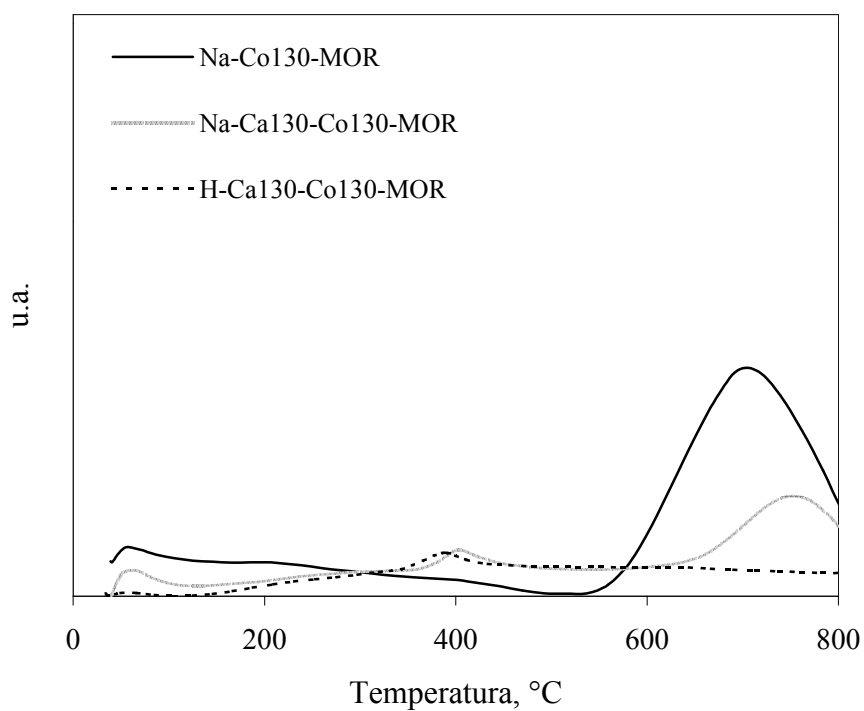
Con objeto de identificar y cuantificar las especies metálicas presentes en las muestras intercambiadas se realizaron experimentos de reducción a temperatura programada (experimentos de TPR) tal como se detalla en el apartado 4.3.3. En las Figuras 6.36 a 6.41 se muestran los experimentos de TPR para todos los catalizadores preparados.



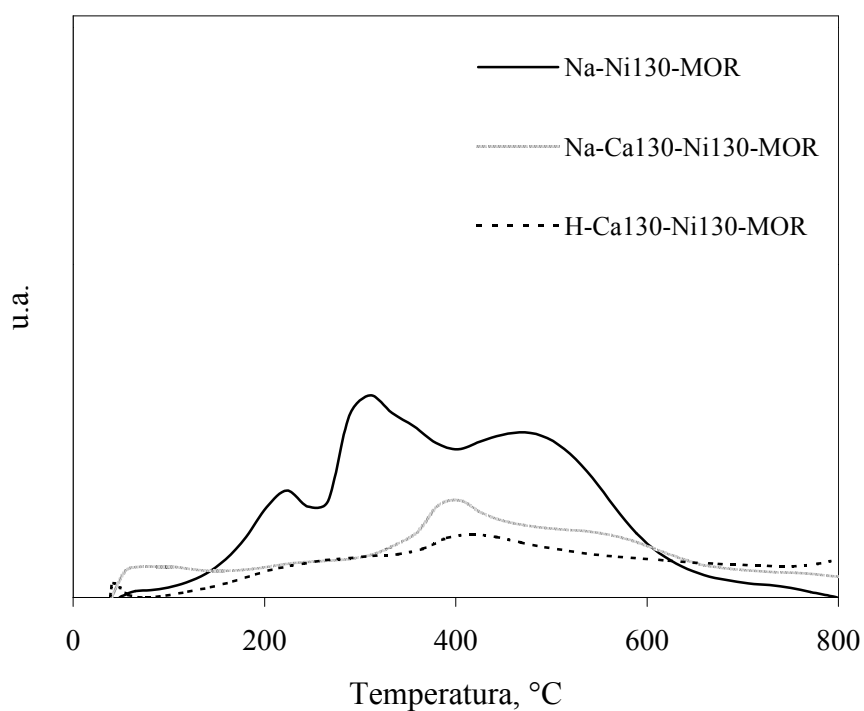
**Figura 6.36. TPR de los catalizadores intercambiados con plata y cobalto.**



**Figura 6.37. TPR de los catalizadores intercambiados con plata y níquel.**

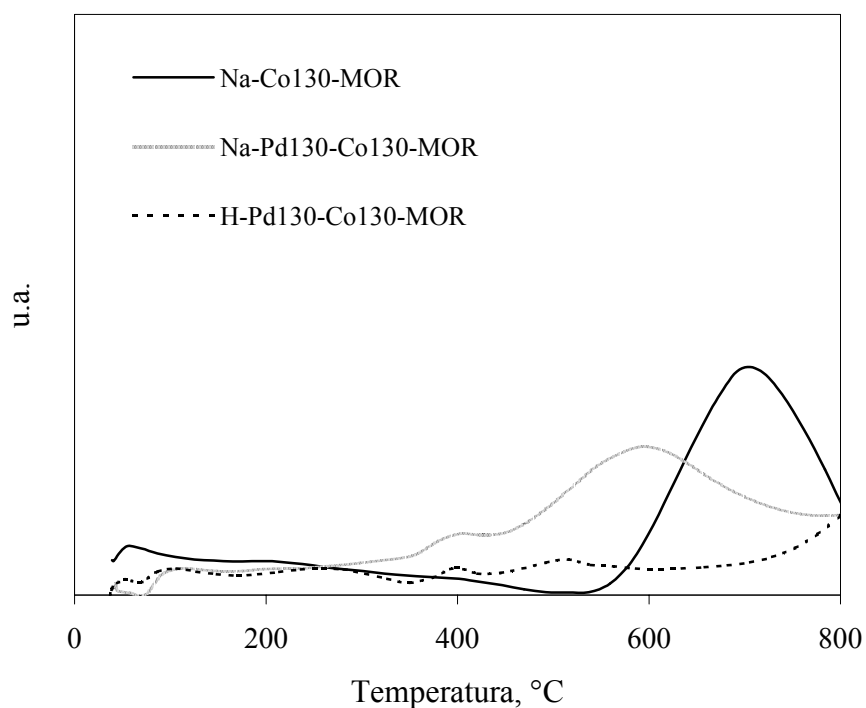


**Figura 6.38. TPR de los catalizadores intercambiados con calcio y cobalto.**

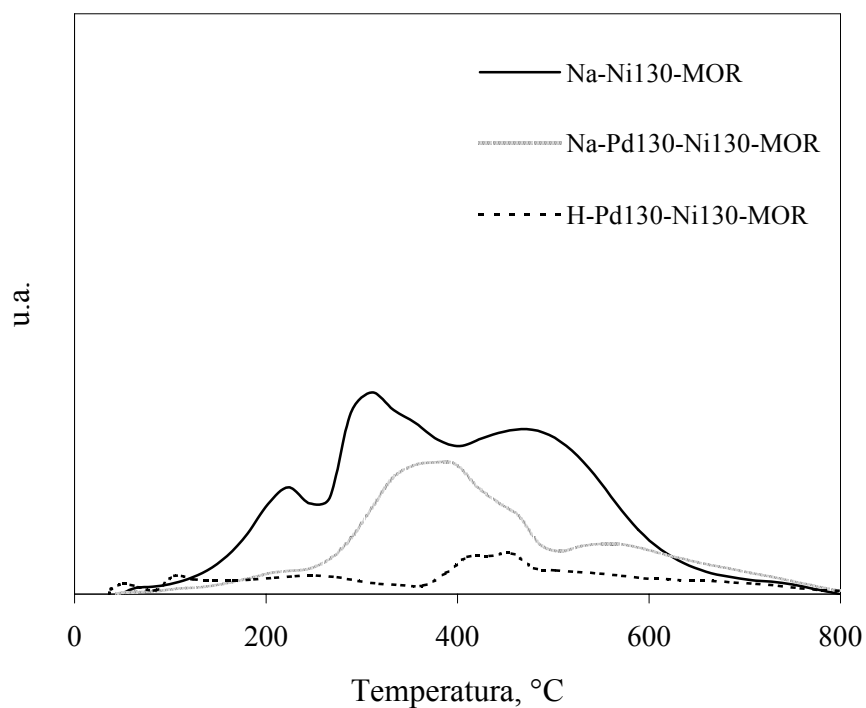


**Figura 6.39. TPR de los catalizadores intercambiados con calcio y níquel.**





**Figura 6.40. TPR de los catalizadores intercambiados con paladio y cobalto.**



**Figura 6.41. TPR de los catalizadores intercambiados con paladio y níquel.**

En los catalizadores en los que se emplea plata como cocatión se pueden observar tres picos de reducción asociados a este metal: dos picos a bajas temperaturas, uno centrado en 250 °C y otro en 330 °C, asociados a especies de  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Luo y col., 1998). A mayor temperatura puede observarse, para los

catalizadores basados en zeolita originalmente en forma ácida, un máximo de reducción centrado en 500 °C. Este máximo de reducción correspondería a especies  $\text{Ag}^+$  presentes sobre el sólido.

Todos los catalizadores que contienen cobalto y níquel presentan máximos con una intensidad menor de la que cabría esperar atendiendo a su contenido metálico. Los cocationes, introducidos en primer lugar, obligarían al níquel y al cobalto a situarse en las posiciones ocultas de la zeolita, poco accesibles y difíciles de reducir (*Sachtler y col.*, 1993). En estas posiciones, los iones cobalto y níquel podrían estar fuertemente coordinados con los átomos de oxígeno de la estructura de la zeolita, provocando un desplazamiento hacia mayores temperaturas de reducción. En el caso de los catalizadores con cobalto, estos máximos no se observan al presentarse a temperaturas superiores a la máxima de trabajo del equipo de TPR.

ii) *Actividad en la reducción catalítica de NO.*

En la Tabla 6.26 se comparan, para todos los catalizadores preparados, los valores de rendimiento de NO a  $\text{N}_2$  en función de la temperatura de reacción, indicándose en negrita los valores máximos de rendimiento.

**Tabla 6.26. Influencia de la presencia de cocationes sobre la actividad catalítica. Rendimiento de NO a  $\text{N}_2$  empleando catalizadores basados en zeolita mordenita. Condiciones de operación: NO=1000 ppm;  $\text{C}_3\text{H}_6$ =1000 ppm;  $\text{O}_2$ =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000  $\text{h}^{-1}$ .**

Nombre	$W_{\text{Me1}}$ (% en peso) (Ag, Ca, Pd)	$W_{\text{Me2}}$ (% en peso) (Co, Ni)	Rendimiento de NO a $\text{N}_2$ (%)												
			$T_R$ (°C)												
			200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500		
Na-Co130-MOR	-	3,0	8,9	12,2	21,6	35,1	65,1	77,7	<b>79,9</b>	78,0	73,3	68,7	60,1		
Na-Ag130-Co130-MOR	1,2	2,3	9,2	9,9	14,5	32,8	56,4	<b>60,3</b>	37,4	46,6	46,6	47,3	49,6		
H-Ag130-Co130-MOR	1,4	2,6	9,3	12,0	14,0	17,1	18,7	22,7	70,2	<b>71,8</b>	67,5	63,3	59,6		
Na-Ca130-Co130-MOR	1,1	2,3	9,5	11,7	14,6	14,6	19,7	35,0	66,2	<b>79,2</b>	78,4	76,7	66,3		
H-Ca130-Co130-MOR	1,3	3,0	10,9	15,6	22,7	27,3	32,0	40,6	54,1	<b>61,8</b>	60,1	56,3	50,5		
Na-Pd130-Co130-MOR	1,3	2,1	8,1	14,8	17,9	20,3	26,8	39,0	<b>40,7</b>	31,0	28,5	23,6	17,5		
H-Pd130-Co130-MOR	1,5	2,6	10,0	<b>13,6</b>	9,3	8,6	9,3	7,9	5,7	6,4	10,7	10,0	7,9		
Na-Ni130-MOR	-	2,4	8,5	6,4	4,3	10,6	14,9	27,3	37,0	59,5	<b>79,8</b>	72,0	62,2		
Na-Ag130-Ni130-MOR	1,2	2,0	11,1	12,3	13,3	15,6	18,5	21,0	23,7	<b>24,4</b>	23,0	19,3	17,7		
H-Ag130-Ni130-MOR	1,4	2,1	11,8	16,1	19,9	25,2	39,8	47,2	53,5	61,3	<b>65,0</b>	64,3	62,4		
Na-Ca130-Ni130-MOR	1,1	2,1	11,4	12,1	15,4	16,8	18,8	28,9	40,3	58,0	<b>63,5</b>	60,5	54,1		
H-Ca130-Ni130-MOR	1,3	2,7	8,9	9,7	19,4	25,0	40,3	51,0	<b>57,3</b>	52,8	42,7	34,5	26,6		
Na-Pd130-Ni130-MOR	1,3	1,9	10,5	18,5	18,5	19,4	19,4	26,6	32,3	<b>33,1</b>	<b>33,1</b>	26,6	21,0		
H-Pd130-Ni130-MOR	1,5	2,4	12,2	22,7	17,8	19,8	22,9	27,5	35,1	<b>35,9</b>	32,1	25,2	18,3		

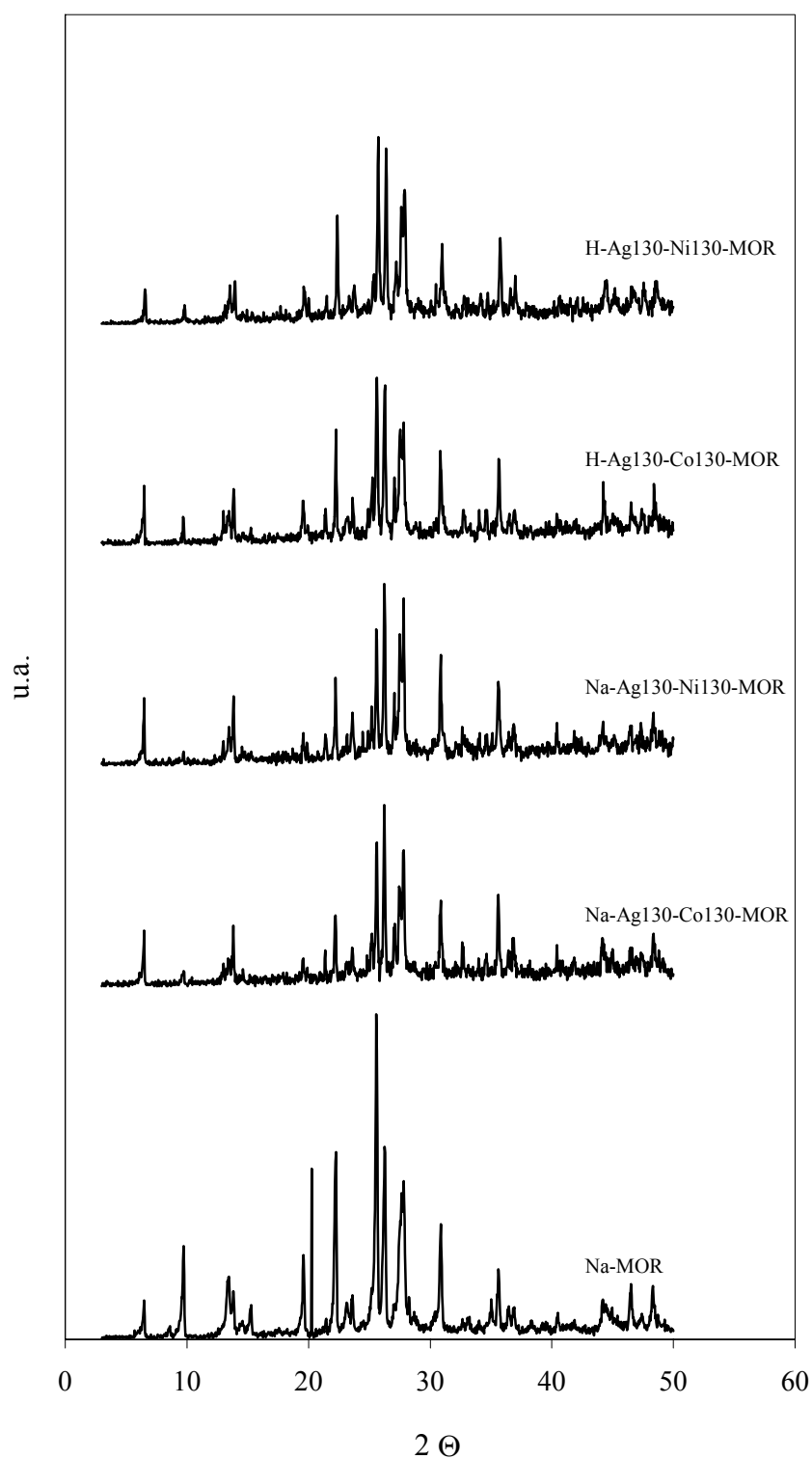
Puede observarse en todos los catalizadores con cocationes, una pérdida de rendimiento respecto a los catalizadores base intercambiados únicamente con cobalto y níquel. Estos resultados no sorprenden, ya que, de acuerdo con los experimentos de TPR, estos metales ocuparían las posiciones ocultas, menos accesibles para las moléculas de reactivo. En este caso, la actividad intrínseca de los cocationes no es capaz de suplir la actividad propia de los metales base, observándose incluso en los catalizadores intercambiados con paladio una disminución muy elevada del rendimiento.

Por otra parte, puede apreciarse que la presencia de  $\text{Na}^+$  o  $\text{H}^+$  en la estructura de estos catalizadores afectaba de distinta manera a la actividad de los mismos, según el tipo de cocación utilizado. Así, en aquellos catalizadores que incorporaban plata como cocación la presencia de protones mejoraba la actividad catalítica respecto a la forma sódica, siendo el efecto contrario el observado para los catalizadores intercambiados con calcio y paladio.

En el caso de la plata este comportamiento puede explicarse a partir de los difractogramas de rayos X de los catalizadores analizados. Se puede apreciar una disminución importante de la cristalinidad de los catalizadores intercambiados con este metal respecto a los catalizadores base, tal como se observa en la Figura 6.42. Esta pérdida de cristalinidad está compensada con la actividad propia para la reducción catalítica selectiva de NO que tiene la plata (*Chajar y col.*, 1998). El calcio, por su parte, presenta un efecto similar al observado para los catalizadores basados en zeolitas sódicas (apartado 6.1.4). En el caso del paladio se produce una pérdida de rendimiento, posiblemente debida a la sinterización del paladio en grandes aglomerados metálicos, efecto observado en anteriores investigaciones (*Dorado*, 1997). Estos aglomerados evitarían el acceso de las moléculas de reactivo al interior de los poros de la zeolita, siendo este efecto más acusado al aumentar el contenido en paladio.

A la vista de los resultados comentados anteriormente se descartó el empleo de paladio como cocación, debido a los inferiores valores de rendimiento alcanzados respecto a los catalizadores base. Por otro lado, el calcio y la plata, debido a sus

prometedores resultados frente al empleo de venenos, fueron seleccionados para la siguiente etapa, a pesar de mostrar valores inferiores a los catalizadores base.



**Figura 6.42. Difractogramas de rayos X de los catalizadores intercambiados con plata-cobalto y plata-níquel.**

#### **6.4. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES.**

Se han realizado diferentes estudios, empleando catalizadores basados en zeolitas, que han mostrado que la actividad catalítica de estos materiales está fuertemente inhibida por la presencia de vapor de agua y  $\text{SO}_2$ , compuestos que habitualmente suelen acompañar a los óxidos de nitrógeno en las corrientes reales (Figueras y col., 1996; Budi y col., 1997; Ohtsuka y col., 1999).

Por todo ello, una vez analizado el comportamiento de los distintos catalizadores preparados hasta el momento, se pasó a realizar un estudio de la actividad catalítica de los catalizadores, seleccionados en la etapa anterior, en condiciones desactivantes. Inicialmente se estudió la estabilidad de los catalizadores en presencia de vapor de agua, analizándose posteriormente la desactivación de los mismos en presencia conjunta de vapor de agua y  $\text{SO}_2$ .

##### **6.4.1. Actividad catalítica en presencia de vapor de agua.**

Se realizaron series de experimentos con los catalizadores seleccionados en la etapa anterior, manteniendo constante la temperatura de reacción y la concentración del vapor de agua en la mezcla gaseosa que entra al reactor en un 5%, concentración típica de las corrientes industriales reales. El agua se incorporó al alimento con ayuda de una bomba de jeringa, tal como se describe en el apartado 3.2.3. En la Tabla 6.27 se comparan, para todos los catalizadores ensayados, los valores de rendimiento de NO a  $\text{N}_2$  en función del tiempo de reacción. En cada caso se indica la temperatura a la que se llevó a cabo el experimento, coincidente con la correspondiente a la temperatura del máximo de rendimiento observado en la Tabla 6.26. En la misma tabla se muestra también la actividad residual del catalizador después del tratamiento con vapor de agua y activación con un flujo de helio de 125 ml./min. durante una hora a 500 °C.

Puede observarse como la adición de agua a la mezcla de reacción produce una disminución en el rendimiento de NO para todas las muestras investigadas, lo que indicaría que todos los catalizadores son sensibles a la presencia de agua en el alimento. Puede apreciarse también como los catalizadores basados en la zeolita mordenita en forma ácida presentan un mejor comportamiento que los preparados a

partir de mordenita en forma sódica, lo que coincide con lo observado en otras investigaciones (*Budi y col.*, 1997; *Ohtsuka y col.*, 1999; *Shichi y col.*, 2001).

**Tabla 6.27. Actividad catalítica en presencia de vapor de agua con catalizadores basados en zeolita mordenita. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; H<sub>2</sub>O=5%. He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>.**

Nombre	W <sub>Me1</sub> (% en peso) (Ag, Ca)	W <sub>Me2</sub> (% en peso) (Co, Ni)	T <sub>R</sub> (°C)	Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> (%)												Actividad	
				t (h)	0	4	8	10	12	14	16	18	20	22	24	Residual	
Na-Co130-MOR	-	3,0	400	77,9	38,9	21,9	14,4	10,9	8,5	8,5	7,9	7,8	7,5	7,6		9,1	
Na-Ag130-Co130-MOR	1,2	2,3	375	60,3	49,4	45,4	44,0	42,4	42,7	41,9	42,6	42,0	42,6	42,0		43,3	
H-Ag130-Co130-MOR	1,4	2,6	425	55,5	53,3	54,3	53,5	52,2	52,3	52,2	51,9	51,9	49,9	49,8		<b>51,1</b>	
Na-Ca130-Co130-MOR	1,1	2,3	425	50,9	29,9	23,4	19,0	6,4	9,3	7,5	8,8	7,3	7,2	7,1		12,9	
H-Ca130-Co130-MOR	1,3	3,0	425	57,0	48,6	48,3	47,7	43,0	47,0	46,2	45,2	28,9	25,7	25,6		25,9	
Na-Ni130-MOR	-	2,4	450	76,1	40,6	25,2	13,4	12,0	8,4	6,5	5,8	5,8	5,9	5,5		6,2	
Na-Ag130-Ni130-MOR	1,2	2,0	425	23,7	21,4	20,2	19,4	18,1	16,7	16,3	15,4	16,0	15,3	16,0		16,9	
H-Ag130-Ni130-MOR	1,4	2,1	450	67,3	55,7	54,5	54,7	54,9	52,9	50,9	52,2	53,6	53,9	54,2		<b>54,0</b>	
Na-Ca130-Ni130-MOR	1,1	2,1	450	64,5	49,1	46,4	10,7	9,4	10,7	6,7	10,7	9,4	10,7	6,7		9,9	
H-Ca130-Ni130-MOR	1,3	2,7	400	50,6	29,0	29,0	29,0	29,8	29,8	29,8	31,1	30,2	30,1	29,2		32,1	

Se puede observar que los mejores catalizadores, mostrados en negrita en la tabla, se regeneran aceptablemente. Se recuperan en más del 80% en términos de valores de rendimiento, tras activación en flujo de helio, respecto a su actividad antes del tratamiento en presencia de vapor de agua. Estos resultados son muy prometedores desde el punto de vista de su posible aplicación industrial. La pérdida de actividad residual después del tratamiento en presencia de vapor de agua ha sido atribuida por Torre-Abreu y col. (1997<sup>b</sup>) a la pérdida del área superficial del metal debido a la sinterización de las fases activas del mismo en otras inactivas y a la migración de los iones metálicos a posiciones donde las moléculas de NO y propeno no pueden acceder. Este hecho lo corrobora el que, una vez finalizado el tratamiento con vapor de agua, la actividad catalítica residual de todas las muestras es similar a la que se tenía tras 24 horas de tratamiento lo que indicaría que el responsable de la pérdida de actividad no sería el efecto diluidor del vapor de agua sobre la corriente alimento sino la modificación que sufren las especies activas por la presencia de éste.

A la vista de los resultados alcanzados se decidió seleccionar para la siguiente etapa los cuatro catalizadores con menor pérdida de rendimiento, es decir Na-Ag130-Co130-MOR, H-Ag130-Co130-MOR, H-Ag130-Ni130-MOR y H-Ca130-Ni130-MOR.

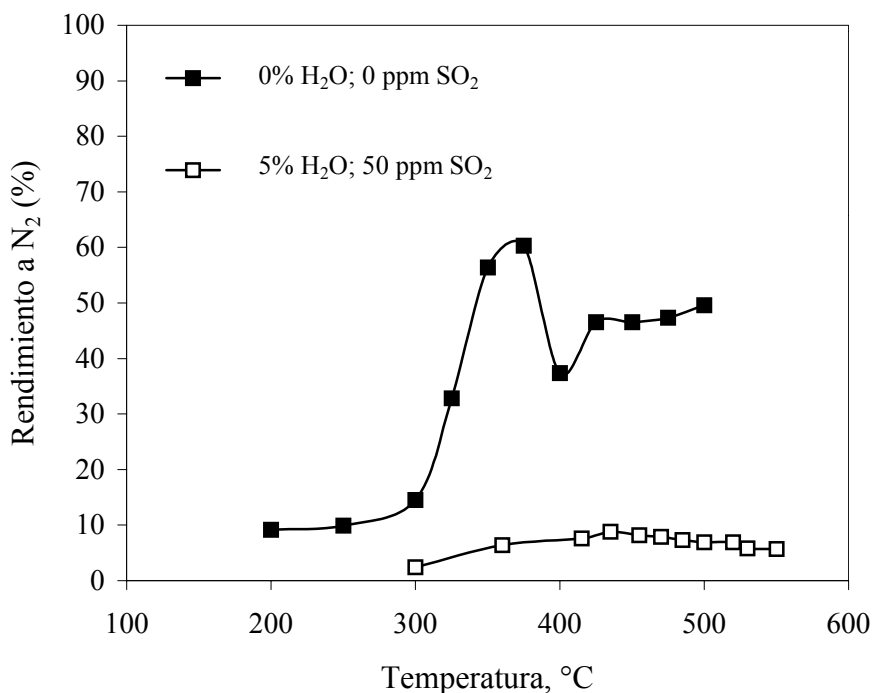
#### 6.4.2. Actividad catalítica en presencia de vapor de agua y SO<sub>2</sub>.

Con objeto de estudiar la influencia de la presencia simultánea de vapor de agua y SO<sub>2</sub> en la mezcla reaccionante sobre la actividad catalítica de los cuatro catalizadores seleccionados en la etapa anterior se realizó, con cada uno de ellos, una serie de experimentos variando la temperatura de reacción y manteniendo la concentración de vapor de agua en un 5% y la de SO<sub>2</sub> en 50 ppm. Estas concentraciones son típicas de los gases contaminados con NO<sub>x</sub> tratados en unidades industriales de reducción catalítica selectiva. El periodo de reacción a cada temperatura fue de 2,5 horas. En la Tabla 6.28 y en las Figuras 6.43 a 6.46 se comparan, para todos los catalizadores preparados, los valores de rendimiento de NO a N<sub>2</sub> en función de la temperatura, indicándose en negrita los valores máximos de rendimiento para cada serie.

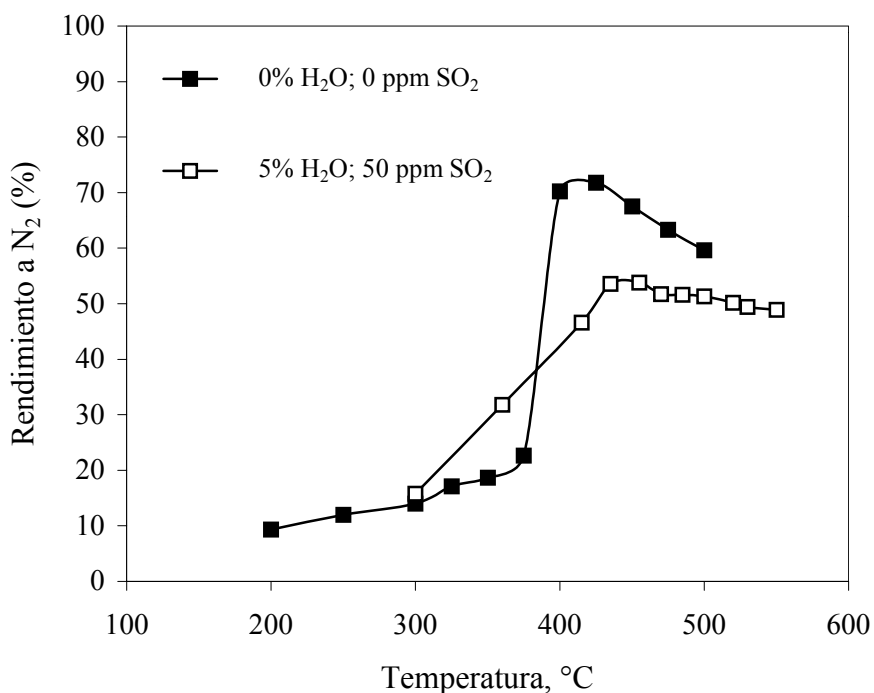
**Tabla 6.28. Influencia de la presencia de agua y SO<sub>2</sub> sobre la actividad catalítica con catalizadores basados en zeolita mordenita. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; H<sub>2</sub>O=5%; SO<sub>2</sub>=50 ppm; He=balance. Caudal=500 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>.**

Nombre	W <sub>Me1</sub> (% en peso) (Ag, Ca)	W <sub>Me2</sub> (% en peso) (Co, Ni)	Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> (%)											
			T <sub>R</sub> (°C)											
			300	360	415	435	455	470	485	500	520	530	550	
Na-Ag130-Co130-MOR	1,2	2,3	2,4	6,4	7,6	<b>8,8</b>	8,2	7,9	7,3	6,9	6,9	5,8	5,7	
H-Ag130-Co130-MOR	1,4	2,6	15,8	31,8	46,6	53,6	<b>53,8</b>	51,7	51,6	51,3	50,2	49,4	48,9	
H-Ag130-Ni130-MOR	1,4	2,1	11,6	23,8	33,8	37,1	37,3	37,6	<b>37,8</b>	36,7	36,1	36,4	36,5	
H-Ca130-Ni130-MOR	1,3	2,7	4,8	6,8	7,9	8,1	8,4	8,8	9,8	12,1	13,9	<b>21,0</b>	20,7	

Puede observarse como, en cualquier caso, se produce una pérdida importante de actividad catalítica con respecto a la observada en ausencia de estos agentes desactivantes. En este caso, los mejores resultados se obtienen para los catalizadores basados en zeolitas en forma ácida, lo que es coincidente con lo observado por Figueras y col. (1996). De acuerdo con estos autores, la desactivación no sólo sería debida a la sinterización de especies activas producida por la presencia de vapor de agua, sino a la formación de especies sulfato inactivas catalíticamente con los metales presentes inicialmente en el catalizador. En el caso de utilizar zeolitas en forma ácida, este efecto se minimizaría por la presencia de protones (*Haneda y col.*, 2001). Cabe destacar que de todos ellos el más activo y resistente es el basado en mordenita en forma ácida intercambiada con cobalto, empleando plata como cocatión (H-Ag130-Co130-MOR).

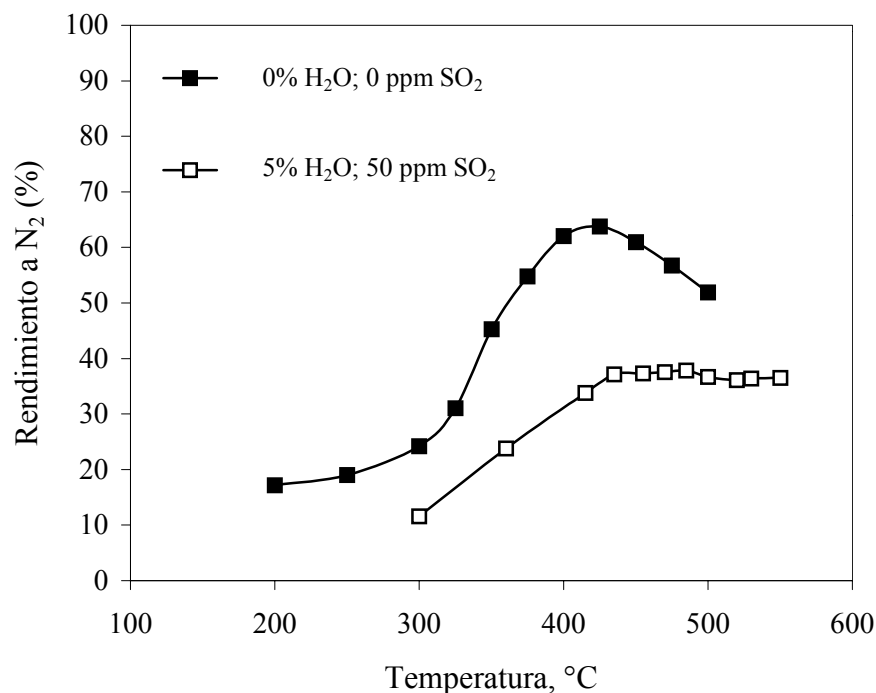


**Figura 6.43. Actividad catalítica en presencia de vapor de agua y SO<sub>2</sub>.**  
**Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%;**  
**He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>. Catalizador Na-Ag130-**  
**Co130-MOR.**

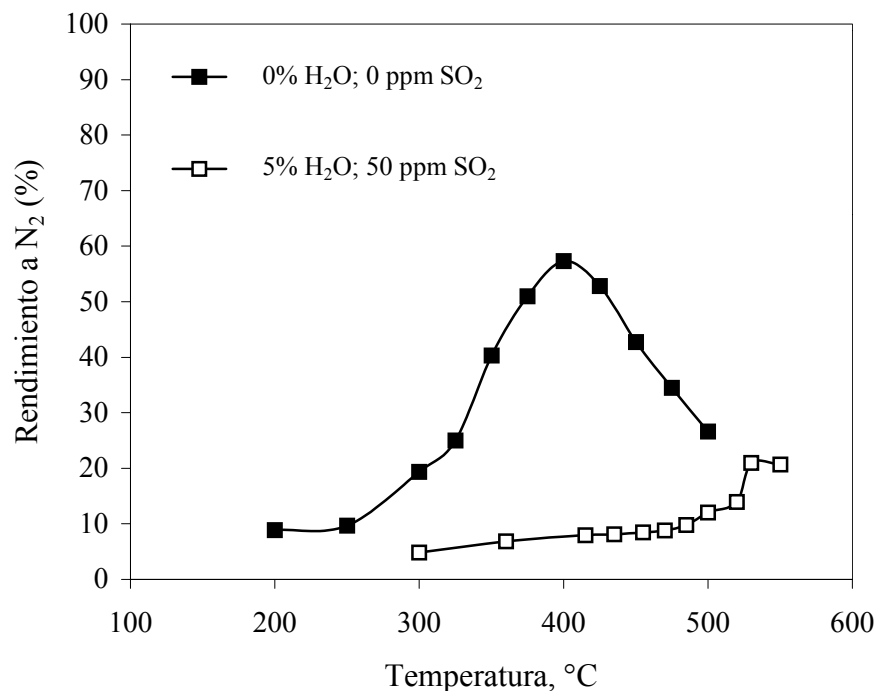


**Figura 6.44. Actividad catalítica en presencia de vapor de agua y SO<sub>2</sub>.**  
**Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%;**  
**He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>. Catalizador H-Ag130-**  
**Co130-MOR.**





**Figura 6.45. Actividad catalítica en presencia de vapor de agua y SO<sub>2</sub>.**  
**Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%;**  
**He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>. Catalizador H-Ag130-**  
**Ni130-MOR.**



**Figura 6.46. Actividad catalítica en presencia de vapor de agua y SO<sub>2</sub>.**  
**Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%;**  
**He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>. Catalizador H-Ca130-**  
**Ni130-MOR.**

## 6.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO N<sub>2</sub>O Y MEZCLAS DE NO Y N<sub>2</sub>O.

### 6.5.1. Actividad catalítica empleando N<sub>2</sub>O.

Una vez analizado el comportamiento de los distintos catalizadores preparados hasta el momento, se procedió a realizar un estudio de la actividad catalítica empleando N<sub>2</sub>O, como reaccionante. Tal como se comentó en el apartado 2.1, el N<sub>2</sub>O es uno de los principales causantes del efecto invernadero, siendo uno de los seis gases seleccionados por el protocolo de Kyoto para la progresiva minimización de sus emisiones.

Para la reducción catalítica selectiva de N<sub>2</sub>O han sido investigados gran número de metales como cobre, cobalto, níquel y hierro (*Li y col.*, 1992; *Chang y col.*, 1995; *Yamada y col.*, 2000; El-Malki y col., 2000). Por ello, se decidió realizar un estudio de reducción de N<sub>2</sub>O sobre los catalizadores más resistentes a la presencia simultánea de vapor de agua y SO<sub>2</sub>, mostrados en el apartado anterior, H-Ag130-Co130-MOR y H-Ag130-Ni130-MOR.

En la Tabla 6.29 se comparan, para los dos catalizadores ensayados, los valores de rendimiento de N<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub> en función de la temperatura de reacción, indicándose en negrita los valores máximos de rendimiento.

**Tabla 6.29. Actividad catalítica empleando N<sub>2</sub>O con catalizadores basados en zeolita mordenita. Condiciones de operación: N<sub>2</sub>O=500 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>.**

Nombre	W <sub>Me1</sub> (% en peso) (Ag, Ca)	W <sub>Me2</sub> (% en peso) (Co, Ni)	Rendimiento de N <sub>2</sub> O a N <sub>2</sub> (%)											
			T <sub>R</sub> (°C)											
			200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500	
H-Ag130-Co130-MOR	1,4	2,6	0,2	0,3	0,5	6,0	19,5	39,8	59,8	73,8	82,9	87,6	<b>88,2</b>	
H-Ag130-Ni130-MOR	1,4	2,1	0,1	0,2	0,9	14,2	40,4	48,3	70,1	83,4	87,9	89,7	<b>89,9</b>	

Puede observarse que no sólo se alcanzan elevados valores de rendimiento para los dos catalizadores ensayados, sino que sus valores máximos son superiores en

todos los casos a los obtenidos en la reducción catalítica de NO. Estos resultados están en concordancia con los estudios más recientes (*Coq y col.*, 2000; *Yamada y col.*, 2000; *El-Malki y col.*, 2000).

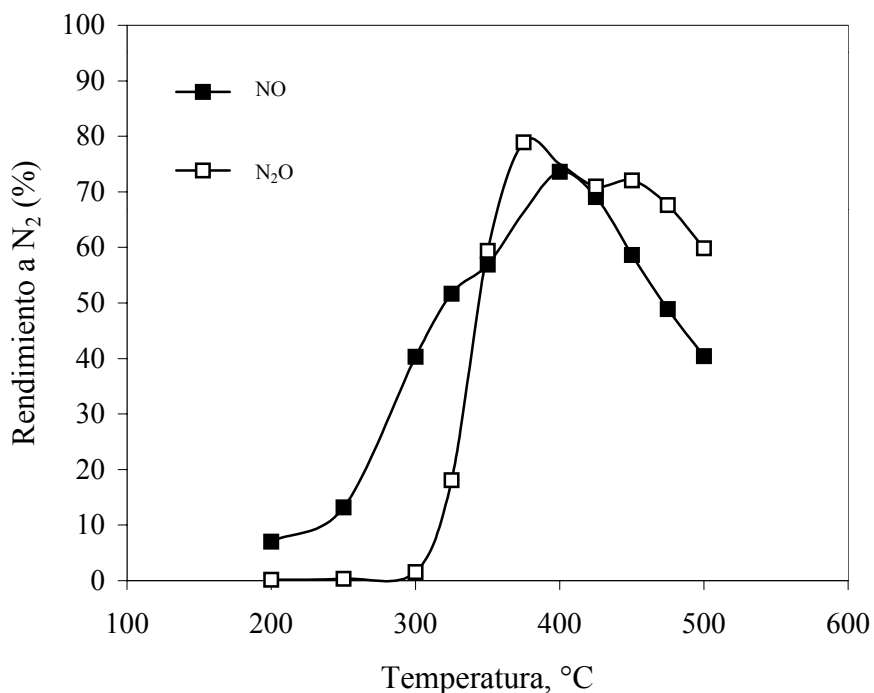
### 6.5.2. Actividad catalítica empleando mezclas de NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O

Con objeto de estudiar la actividad catalítica empleando mezclas de NO + N<sub>2</sub>O se realizaron dos series de experimentos con los catalizadores H-Ag130-Co130-MOR y H-Ag130-Ni130-MOR utilizados en la etapa anterior variando la temperatura de reacción. En la Tabla 6.30 se comparan los valores de rendimiento de NO y N<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub> en función de este parámetro, indicándose en negrita los valores máximos de rendimiento.

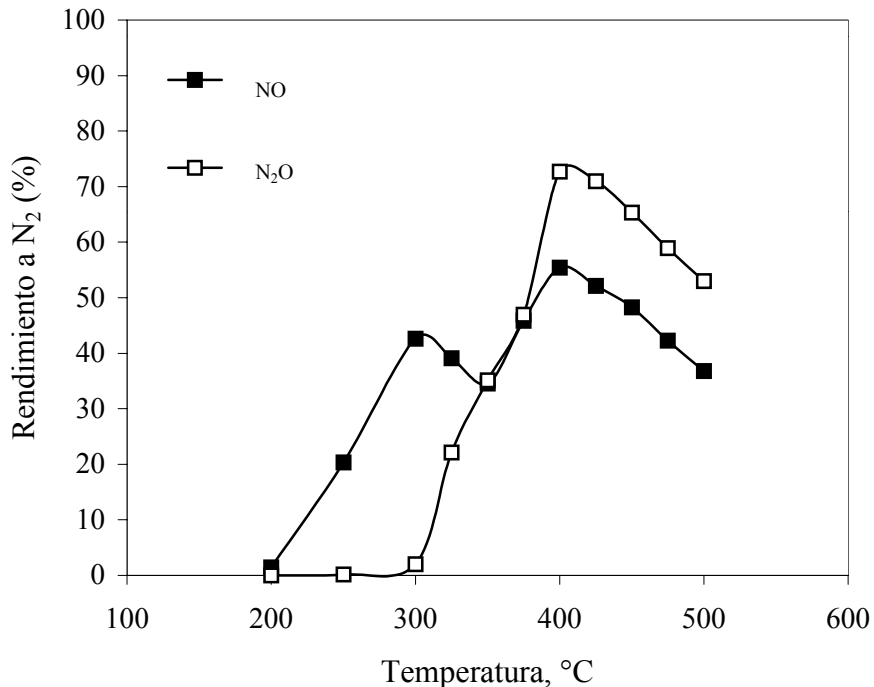
**Tabla 6.30. Actividad catalítica empleando mezclas de NO + N<sub>2</sub>O con catalizadores basados en zeolita mordenita. Condiciones de operación: NO=500 ppm; N<sub>2</sub>O=250 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>.**

Nombre	W <sub>Ag</sub> (% en peso)	W <sub>Me2</sub> (% en peso) (Co, Ni)	T <sub>R</sub> (°C)	Rendimiento a N <sub>2</sub> (%)												
				200	250	300	325	350	375	400	425	450	475	500		
H-Ag130-Co130-MOR	1,4	2,6	NO	7,0	13,2	40,3	51,7	56,9	45,0	<b>73,6</b>	69,1	58,7	48,9	40,4		
			N <sub>2</sub> O	0,2	0,3	1,5	18,1	59,4	<b>78,9</b>	62,7	71,0	72,0	67,6	59,9		
H-Ag130-Ni130-MOR	1,4	2,1	NO	1,5	20,4	42,6	39,1	34,6	45,9	<b>55,4</b>	52,1	48,3	42,3	36,8		
			N <sub>2</sub> O	0,0	0,2	2,0	22,1	35,1	47,0	<b>72,7</b>	70,9	65,3	58,9	53,0		

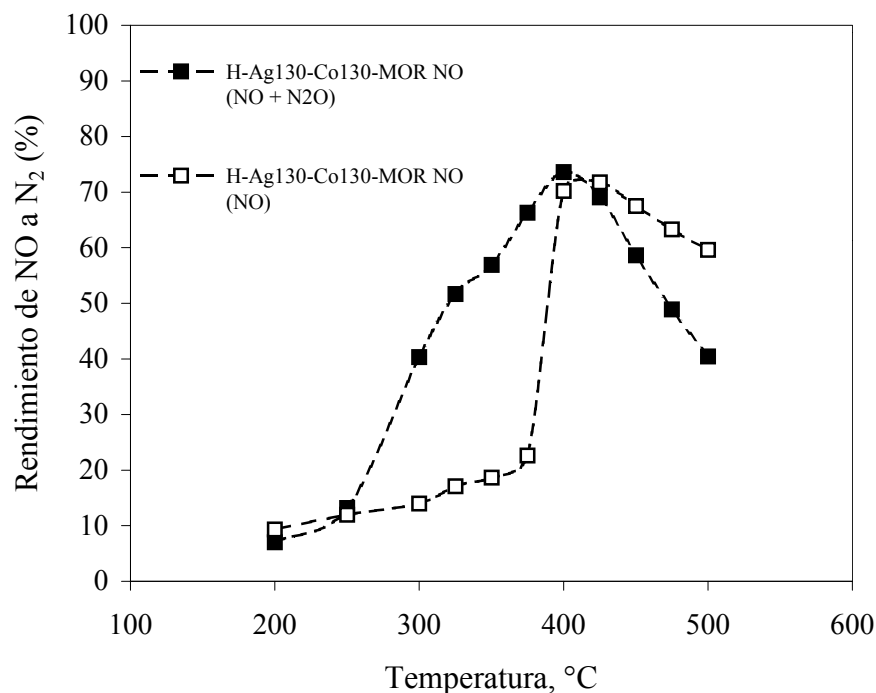
Como puede observarse, incluso en el caso de utilizar mezcla de NO y N<sub>2</sub>O los rendimientos alcanzados para cada uno de los óxidos de nitrógeno considerados son muy elevados. En las Figuras 6.47 y 6.48 se muestran los valores de rendimiento conseguidos para los dos catalizadores ensayados. Asimismo en las Figuras 6.49 a 6.52 se comparan los resultados con mezclas de NO y N<sub>2</sub>O con los obtenidos empleando únicamente cada uno de estos reactivos por separado (Tablas 5.72, 5.78, 5.97 y 5.98).



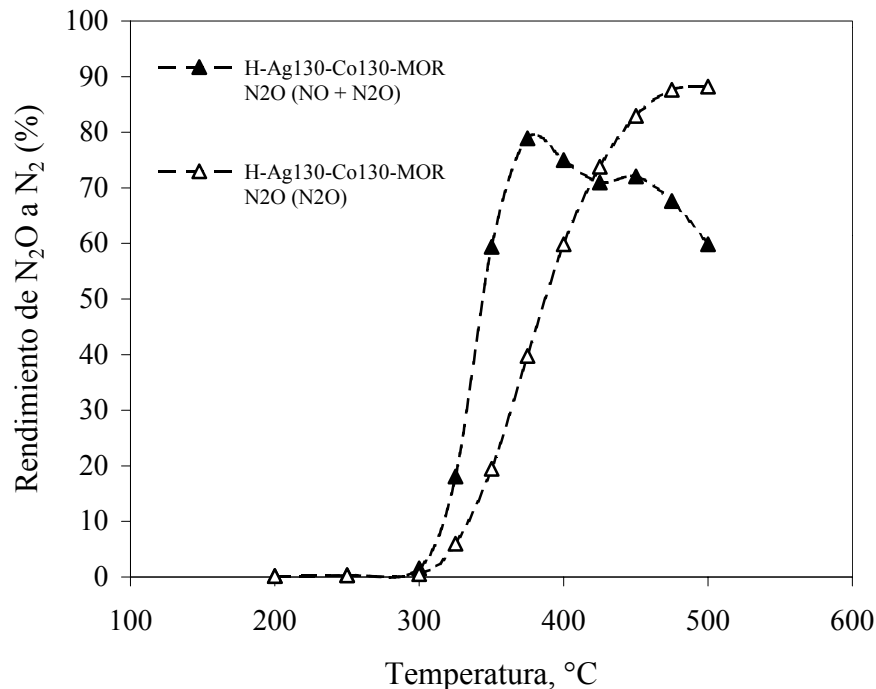
**Figura 6.47.** Actividad catalítica empleando mezclas de NO y N<sub>2</sub>O. Condiciones de operación: NO=500 ppm; N<sub>2</sub>O=250 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>. Catalizador H-Ag130-Co130-MOR.



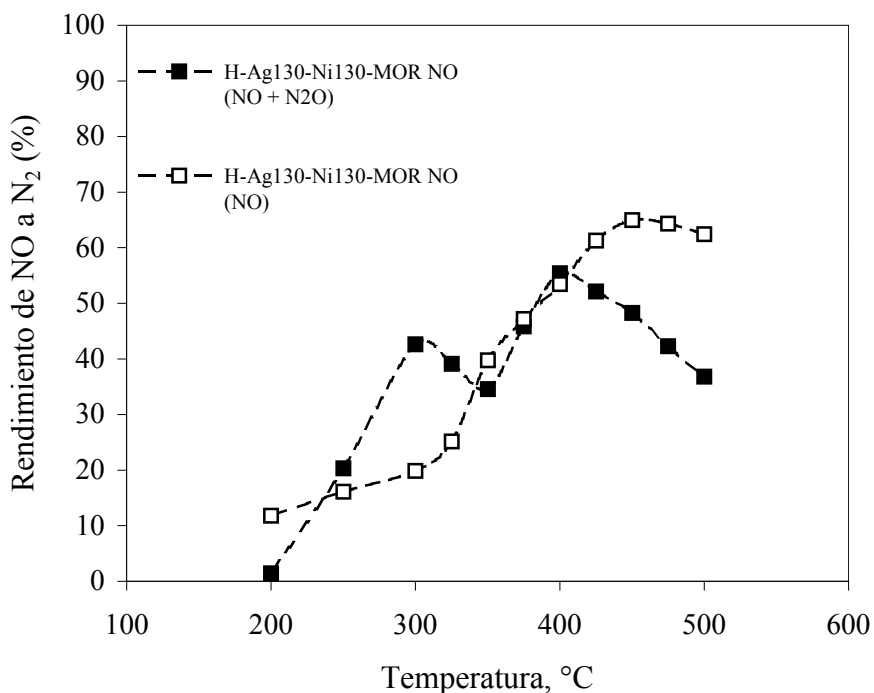
**Figura 6.48.** Actividad catalítica empleando mezclas de NO y N<sub>2</sub>O. Condiciones de operación: NO=500 ppm; N<sub>2</sub>O=250 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>. Catalizador H-Ag130-Ni130-MOR.



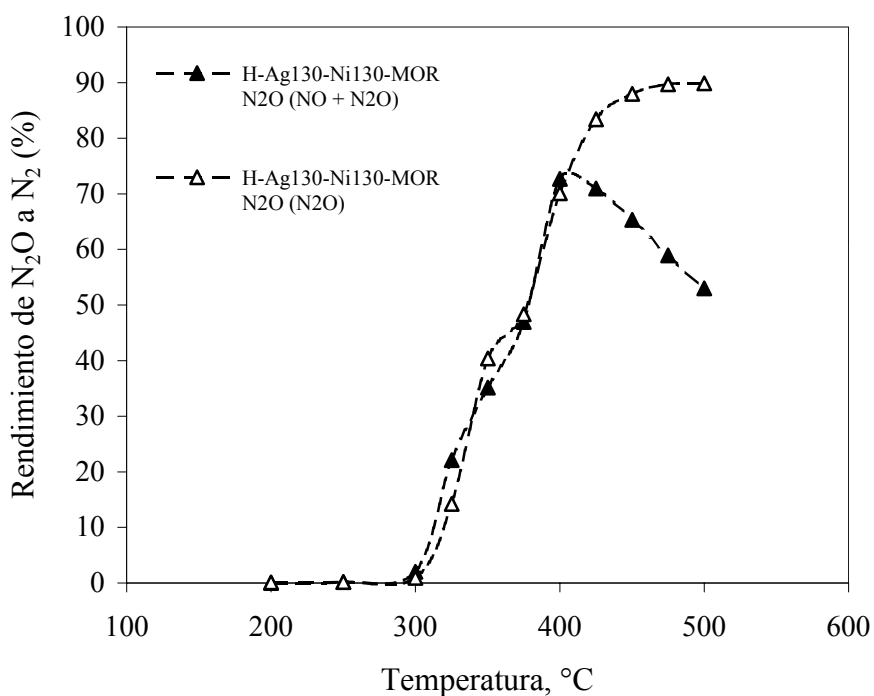
**Figura 6.49.** Actividad catalítica empleando mezclas de NO y N<sub>2</sub>O. Condiciones de operación: NO=500 ppm; N<sub>2</sub>O=250 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml/min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>. Catalizador H-Ag130-Co130-MOR



**Figura 6.50.** Actividad catalítica empleando mezclas de NO y N<sub>2</sub>O. Condiciones de operación: NO=500 ppm; N<sub>2</sub>O=250 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml/min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>. Catalizador H-Ag130-Co130-MOR



**Figura 6.51. Actividad catalítica empleando mezclas de NO y N<sub>2</sub>O. Condiciones de operación: NO=500 ppm; N<sub>2</sub>O=250 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>. Catalizador H-Ag130-Ni130-MOR**



**Figura 6.52. Actividad catalítica empleando mezclas de NO y N<sub>2</sub>O. Actividad en la reducción catalítica de NO + N<sub>2</sub>O. Rendimiento de N<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub>. Condiciones de operación: NO=500 ppm; N<sub>2</sub>O=250 ppm; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>=1000 ppm; O<sub>2</sub>=5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h<sup>-1</sup>. Catalizador H-Ag130-Ni130-MOR**

De las Figuras 6.49 a 6.52 pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Cuando se comparan los valores de rendimiento de NO a N<sub>2</sub> en mezclas NO + N<sub>2</sub>O con los obtenidos para el caso de que se opere con NO únicamente, se puede apreciar que los máximos valores de este rendimiento se alcanzan a la misma temperatura en el catalizador H-Ag130-Co130-MOR, mientras que para el catalizador H-Ag130-Ni130-MOR estos máximos no son coincidentes. Además en el primer caso, los valores de rendimiento son iguales, lo que indicaría que la presencia de N<sub>2</sub>O no afectaría a la capacidad del catalizador para eliminar NO.
- Cuando se comparan los valores de rendimiento N<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub>, considerando por un lado, la presencia simultánea de NO y N<sub>2</sub>O y, por otro lado, la presencia de N<sub>2</sub>O en el alimento, se puede apreciar en ambos catalizadores, que los máximos no coinciden y que los valores alcanzados en el caso de utilizar mezclas de NO y N<sub>2</sub>O son inferiores a los que se obtendrían de emplear la segunda especie solamente.
- Cuando se compara la conversión simultánea de NO y N<sub>2</sub>O (Figuras 6.47 y 6.48) se aprecia que, independientemente del catalizador empleado, los máximos de rendimiento a N<sub>2</sub> coinciden prácticamente a la misma temperatura. Esta conclusión abre una vía de investigación muy prometedora, ya que sería posible eliminar de forma simultánea y en las mismas condiciones de operación, los óxidos de nitrógeno NO y N<sub>2</sub>O.
- El catalizador que se muestra más activo catalíticamente para la eliminación simultánea de NO y N<sub>2</sub>O es el H-Ag130-Co130-MOR que es, precisamente, el que se ha seleccionado en apartados anteriores por su mayor actividad y resistencia a la presencia de venenos en el alimento.

#### **6.6. ESTADO ACTUAL DE LA INVESTIGACIÓN EN LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO EMPLEANDO HIDROCARBUROS COMO AGENTES REDUCTORES.**

Tal como se ha comentado a lo largo de la memoria, la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno ha sido ampliamente estudiada en los últimos años y continua siendo objeto de numerosos trabajos. En este apartado se comparan los

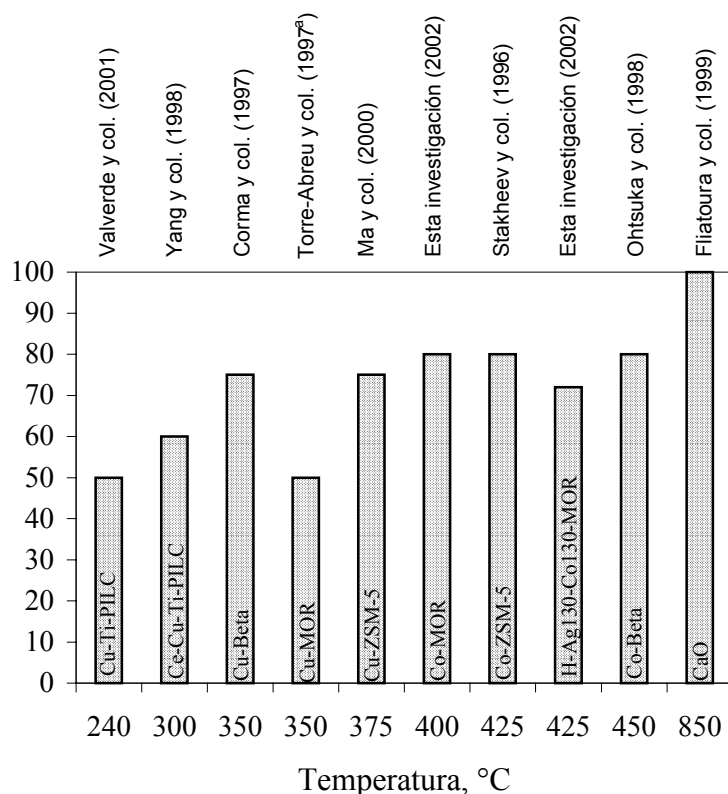
resultados de la presente investigación con los más destacados recogidos en la bibliografía.

En la Tabla 6.31 se muestra el tipo de catalizador, el metal u óxido metálico empleado, así como el modo en que está expresada la conversión o el rendimiento, además de la composición del alimento empleado en cada caso. Asimismo en la Figura 6.53 se comparan gráficamente los resultados indicados en la tabla, ordenados en función de la temperatura a la que se alcanza el máximo correspondiente. No se han incluido ni en la Tabla, ni en la Figura aquellos catalizadores que incorporan metales nobles en su estructura, que aunque permiten obtener resultados en algunos casos mejores que los presentados, tienen un coste económico muchísimo mayor, lo que les hace tener un menor interés industrial.

**Tabla 6.31. Estado actual de la investigación en la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.**

Referencia bibliográfica	Catalizador	Metal/Óxido metálico	Contenido de metal/óxido metálico (% en peso)	Máximo rendimiento/c conversión	Temperatura del máximo rendimiento/c conversión	Composición del alimento
Stakheev y col. (1996)	Co-ZSM-5	Co	2,4	80% de conversión de NO	425 °C	[NO]=900 ppm; [C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ]=1000 ppm; [O <sub>2</sub> ]=2%
Corma y col. (1997)	Cu-Beta	CuO	9,2	75% de rendimiento de NO a N <sub>2</sub>	350 °C	[NO]=700-900 ppm; [C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ]=500 ppm; [O <sub>2</sub> ]=1-7%
Torre-Abreu y col. (1997 <sup>a</sup> )	Cu-MOR	Cu	1,0	50% de rendimiento de NO a N <sub>2</sub>	350 °C	[NO]=800 ppm; [C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ]=800 ppm; [O <sub>2</sub> ]=4%
Ohtsuka y col. (1998)	Co-Beta	Co	3,9	80% de conversión de NO	450 °C	[NO]=150 ppm; [C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ]=500 ppm; [CO]=1000 ppm; [H <sub>2</sub> ]=600 ppm; [O <sub>2</sub> ]=10%, [CO <sub>2</sub> ]=800 ppm
Yang y col. (1998)	Ce-Cu-Ti-PILC	Ce,Cu	Ce: N.D. Cu: 5,9	60% de conversión de NO	300 °C	[NO]=1000 ppm; [C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ]=1000 ppm; [O <sub>2</sub> ]=4%
Fliatoura y col. (1999)	CaO	CaO	Puro	100% de conversión de NO	850 °C	[NO]=2000 ppm; [CH <sub>4</sub> ]=2,5 %; [O <sub>2</sub> ]=2,5%
Ma y col. (2000)	Cu-ZSM-5	Cu	7,7	75% de conversión de NO	375 °C	[NO]=1000 ppm; [C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ]=1000 ppm; [O <sub>2</sub> ]=2%, [CO <sub>2</sub> ]=800 ppm
Valverde y col. (2001)	Cu-Ti-PILC	Cu	6,5	50% de rendimiento a N <sub>2</sub>	240 °C	[NO]=1000 ppm; [C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ]=1000 ppm; [O <sub>2</sub> ]=5%
Esta investigación (2002)	Co-MOR	Co	3,0	80% de rendimiento a N <sub>2</sub>	400 °C	[NO]=1000 ppm; [C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ]=1000 ppm; [O <sub>2</sub> ]=5%
Esta investigación (2002)	H-Ag130-Co130-MOR	Ag, Co	Ag: 1,4 Co: 2,6	72% de rendimiento a N <sub>2</sub>	425 °C	[NO]=1000 ppm; [C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ]=1000 ppm; [O <sub>2</sub> ]=5%





**Figura 6.53. Estado actual de la investigación en la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.**

Puede observarse como en todos los casos se alcanzan valores muy elevados de conversión de  $\text{NO}_x$ . También son destacables los resultados obtenidos para los catalizadores basados en arcillas pilareadas, sintetizadas en nuestro laboratorio, ya que éstos permiten alcanzar valores elevados de rendimiento de  $\text{NO}_x$  a bajas temperaturas (250-300 °C). En general se puede reseñar que tanto las especies metálicas presentes en ellos como su grado de intercambio son factores determinantes en su actividad catalítica.

Finalmente cabe destacar que los catalizadores resultantes de esta investigación muestran un comportamiento similar a los mejores descritos en la bibliografía. Sin embargo, es necesario continuar en esta línea de investigación para conseguir catalizadores lo suficientemente activos y resistentes a la presencia, en las corrientes alimento, de vapor de agua y óxido de azufre que es, por otra parte, característica de las corrientes reales de proceso.



## **7. CONCLUSIONES.**

---



### 7.1. CONCLUSIONES.

De los resultados obtenidos esta investigación, sobre la *reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno empleando catalizadores basados en las zeolitas ZSM-5 y mordenita*, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Aunque las zeolitas puras no presentan prácticamente actividad catalítica, si lo hacen cuando incorporan metales, obteniéndose mejores resultados empleando zeolitas en forma sódica que en forma ácida. Sin embargo, estas

- últimas presentan un mejor comportamiento frente a la desactivación en presencia de los venenos habituales existentes en el alimento: agua y  $\text{SO}_2$ .
2. Los catalizadores intercambiados con metales y basados en la forma sódica de la zeolita mordenita tienen en general una mayor densidad de centros ácidos que los de la ZSM-5, presentando prácticamente todas las muestras de aquellos, centros ácidos fuertes. Estos catalizadores, a excepción de los de cobre, resultan catalíticamente más activos.
  3. Todos los catalizadores basados en las formas sódicas de las zeolitas intercambiados con metales (Cu, Co, Ni, Mn o Fe), incluso los que presentan un contenido en los mismos superior al correspondiente al 100% de grado de intercambio, contienen iones sodio, disminuyendo el contenido de éstos al aumentar el de metal intercambiado.
  4. Independientemente del metal utilizado, su contenido en la zeolita aumenta al hacerlo el número de etapas de intercambio, y con la temperatura para un mismo número de etapas de intercambio. Siempre dicho contenido metálico resultó superior en los catalizadores basados en zeolita mordenita, como consecuencia de su mayor capacidad de intercambio respecto de la zeolita ZSM-5.
  5. Para los catalizadores de zeolita en forma sódica intercambiados con cobre:
    - La especie predominante es el catión  $\text{Cu}^{2+}$ , estando éste en dos disposiciones: tipo Cu-II y Cu-IV, siendo ésta última la más activa para la reducción de NO a  $\text{N}_2$ .
    - Cuando el contenido en cobre en la muestra es elevado, el metal en exceso se encuentra formando partículas de óxido, siendo éstas las responsables de la aparición de centros ácidos fuertes.
    - El rendimiento máximo de NO a  $\text{N}_2$  resultó del 79,0% para un catalizador basado en ZSM-5 (Na-Cu155-ZSM-5).
  6. Para los catalizadores de zeolita en forma sódica intercambiados con cobalto:

- Las especies presentes son el catión  $\text{Co}^{2+}$  (pico de reducción de TPR a 700 °C) y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (pico de reducción de TPR a 350-400 °C). La primera es la encargada de la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno, siendo la segunda necesaria para la formación de  $\text{NO}_2$ , que es intermedio de reacción.
  - La incorporación de una gran cantidad de cobalto hace que sus átomos se coordinen con seis átomos de oxígeno de la estructura zeolítica, produciendo una deformación de los anillos de la misma. Esta deformación origina una pérdida de cristalinidad media del 35%.
  - El rendimiento máximo de NO a  $\text{N}_2$  resultó del 84,8% para un catalizador basado en mordenita (Na-Co180-MOR).
7. En los catalizadores de zeolita en forma sódica intercambiados con níquel las especies presentes son el catión  $\text{Ni}^{2+}$  (pico de reducción de TPR a 505 °C) y óxido de níquel (picos de reducción a 270 °C y 380 °C), siendo la primera la especie activa para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno, mientras que la segunda favorece la reacción secundaria de combustión del hidrocarburo. El rendimiento máximo de NO a  $\text{N}_2$  resultó del 79,8% para un catalizador basado en mordenita (Na-Ni130-MOR).
8. En los catalizadores de zeolita en forma sódica intercambiados con manganeso y con hierro, las especies catalíticamente activas para la reacción considerada son los cationes  $\text{Mn}^{3+}$  (pico de reducción de TPR a 600-620 °C) y  $\text{Fe}^{3+}$  (pico de reducción de TPR a 300 °C), respectivamente. Los rendimientos máximos de NO a  $\text{N}_2$  resultaron del 73,6% y del 56,2% (catalizadores Na-Mn230-MOR y Na-Fe180-MOR), respectivamente.
9. Para todos los catalizadores basados en zeolita en forma sódica ensayados, al aumentar la temperatura de reacción, lo hace el rendimiento de NO a  $\text{N}_2$ , hasta alcanzar un valor máximo centrado en el intervalo 350-425 °C. Esto es consecuencia de la competitividad entre la reacción de combustión de propeno y la de reducción de  $\text{NO}_x$ .

10. Para los catalizadores de zeolita en forma sódica intercambiados con cobre, cobalto, níquel y manganeso, el TOF de NO decrece con la carga metálica. Los datos experimentales se ajustan a una misma curva independientemente del metal y de la zeolita utilizada. En el caso de los catalizadores intercambiados con hierro se observó un amplio rango de temperaturas correspondientes a los máximos de rendimiento, sin una tendencia definida, por lo que no procedió estudiar la velocidad de consumo de NO.
11. Para los catalizadores de zeolita mordenita basados tanto en la forma sódica como en la forma ácida, intercambiados con cobalto o níquel e incorporando cocationes (paladio, calcio o plata):
  - Presentan menor rendimiento de NO a N<sub>2</sub> respecto a los catalizadores de mordenita en forma sódica intercambiados únicamente con cobalto o níquel. Sin embargo, respecto a estos últimos, los catalizadores de zeolita mordenita basados en forma ácida, intercambiados con cobalto o níquel y que emplean calcio o plata como cación presentan mejor comportamiento frente a la desactivación en presencia de vapor de agua y SO<sub>2</sub>.
  - La presencia de Na<sup>+</sup> o H<sup>+</sup> en la estructura de estos catalizadores afecta de distinta manera a la actividad de los mismos, según el tipo de cación utilizado. En aquellos catalizadores que incorporan plata como cación, la presencia de protones mejora la actividad catalítica respecto a los catalizadores análogos basados en zeolita mordenita en forma sódica, siendo el efecto contrario el observado para los catalizadores intercambiados con calcio y paladio.
12. En los catalizadores de zeolita mordenita basados tanto en la forma ácida como en la forma sódica, intercambiados con cobalto o níquel y que emplean paladio como cación, se obtienen menores rendimientos de NO a N<sub>2</sub>, que en el caso de emplear calcio o plata, debido a la sinterización del paladio en grandes aglomerados metálicos que evitan el acceso de las moléculas de reactivo al interior de los poros de la zeolita.



13. Los catalizadores basados en zeolita mordenita en forma ácida, intercambiados con cobalto o níquel y que emplean calcio o plata como cocatión, presentan un mejor comportamiento frente a la desactivación en presencia de vapor de agua que los catalizadores análogos preparados a partir de mordenita en forma sódica con y sin cocationes.
14. Para los catalizadores basados en zeolita mordenita en forma ácida, con cobalto o níquel como metal activo y plata como cocatión (H-Ag130-Co130-MOR y H-Ag130-Ni130-MOR):
  - Presentan un rendimiento de NO a N<sub>2</sub> del 71,8 y 65,0%, respectivamente, ligeramente inferior a los correspondientes catalizadores sin plata basados en la forma sódica de la zeolita.
  - Recuperan más del 80% de rendimiento de NO a N<sub>2</sub> tras un tratamiento en presencia de vapor de agua y posterior activación en flujo de helio, respecto los rendimientos antes de dicho tratamiento.
  - Presentan, en presencia de vapor de agua y SO<sub>2</sub> en el alimento, un rendimiento de NO a N<sub>2</sub> del 53,8% y del 37,8% respectivamente.
  - Empleando N<sub>2</sub>O como reactivo, tienen un rendimiento de N<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub> del 88,2% y 89,9% respectivamente.
  - Presentan los máximos de reducción de NO y N<sub>2</sub>O a la misma temperatura, al emplear a la vez ambos reactivos como alimento, con lo que sería posible la eliminación simultánea y en las mismas condiciones de operación de los óxidos de nitrógeno NO y N<sub>2</sub>O. Para cada uno de los catalizadores los resultados obtenidos al emplear mezclas con una razón molar 2:1 de NO y N<sub>2</sub>O son:
    - Catalizador H-Ag130-Co130-MOR : rendimiento de N<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub> del 78,9% y de NO a N<sub>2</sub> del 73,6%.
    - Catalizador H-Ag130-Ni130-MOR : rendimiento de N<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub> del 72,7% y de NO a N<sub>2</sub> del 55,4%.



## **8. RECOMENDACIONES.**

---



### **8.1. RECOMENDACIONES.**

Con el objeto de ampliar y completar los resultados obtenidos en la presente investigación se recomienda:

- 1.- Realizar una serie de experimentos, con el mejor catalizador preparado en esta investigación, encaminadas a la obtención de un modelo cinético para la reacción de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno empleando propeno como agente reductor.

- 2.- Ampliar el estudio del comportamiento de la función metálica, empleando otras técnicas de introducción del metal (impregnación, intercambio iónico en estado sólido) con el objetivo de mejorar la actividad y estabilidad de los catalizadores, especialmente en presencia de venenos.
- 3.- Investigar la posibilidad de utilizar otros hidrocarburos o mezclas de éstos como reductores.
- 4.- Estudiar detalladamente la influencia de las condiciones de operación con vistas a la optimización y necesaria extrapolación de los mejores resultados de laboratorio a planta piloto.
- 5.- Ampliar el estudio con la zeolita mordenita, investigando la influencia de la relación Si/Al sobre la actividad catalítica de la misma.
- 6.- Ampliar la investigación a otras zeolitas, diferentes a las empleadas en el presente trabajo, con diferentes tamaños de poro, estructura de canales y densidad ácida.
- 7.- Considerar otros metales activos como Rh o Ru que, de acuerdo con recientes publicaciones, han mostrado una gran reactividad y selectividad en la reacción de reducción de  $\text{NO}_x$  con hidrocarburos.

## **9. APÉNDICE.**

---





## **9.1. MÉTODO DE ANÁLISIS.**

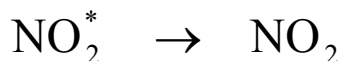
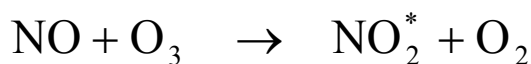
Para el análisis de los productos de la reacción, se emplearon un analizador de quimiluminiscencia y un cromatógrafo de gases. Las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub> se determinaron por quimiluminiscencia y las del resto de compuestos por cromatografía de gases.

### **9.1.1. Quimiluminiscencia.**

Los análisis por quimiluminiscencia se realizaron empleando un equipo Eco Physics CLD 700 EL ht. Las condiciones de análisis empleadas fueron las siguientes:

- Caudal de muestra a analizar: 0,6 l./min.
- Caudal de aire seco en el generador de O<sub>3</sub>: 0,55 l./min.
- Caudal de O<sub>3</sub>: 0,5 l./min.
- Temperatura del convertidor: 415 °C.
- Temperatura de la cámara de reacción: 55 °C.
- Presión de la cámara de reacción: 35 mbar.

El análisis por quimiluminiscencia de óxidos de nitrógeno se basa en las siguientes reacciones (*Chasteen, 1999*):



El óxido nítrico reacciona con el ozono para producir dióxido de nitrógeno en un estado excitado, denotado con el asterisco. Este dióxido de nitrógeno vuelve a un estado de menor energía desprendiendo parte de la energía en forma de fotones (quimiluminiscencia). La radiación electromagnética está comprendida en un rango de longitudes de onda, centrada en 1200 nm. Parte de esa energía se desprende también en forma de calor, por choque con otras partículas. Con objeto de favorecer la energía desprendida vía emisión de fotones frente a la desactivación por colisiones el analizador debe trabajar a bajas presiones.

#### **9.1.2. Cromatografía de gases.**

Los análisis cromatográficos se realizaron empleando un equipo Hewlett-Packard 5890 Series II. Las condiciones de análisis seleccionadas fueron las siguientes:

- Columna: CARBOXEN™ 1010 PLOT Capillary Column de 30 m de

longitud y 0,52 mm de diámetro nominal.

- Detector: Detector de conductividad térmica (TCD).
- Temperatura del portal de inyección: 230 °C.
- Temperatura del detector: 230 °C.
- Caudal de gas portador (He): 3 ml./min. N.
- Programa de temperatura del horno :
  - \* Temperatura inicial: 30 °C.
  - \* Tiempo inicial: 20 min.
  - \* Velocidad de calefacción A: 10 °C/min.
  - \* Temperatura final: 180 °C.
  - \* Tiempo inicial: 10 min.

El análisis cuantitativo se realizó teniendo en cuenta los factores de respuesta, que relacionan el área con el porcentaje en peso de cada componente (*Gascó*, 1979). Los factores de respuesta de los distintos productos de reacción se determinaron mediante los correspondientes calibrados.

## 9.2. CÁLCULOS.

Los experimentos catalíticos se desarrollaron de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 4.4. Las condiciones de reacción empleadas, fueron las siguientes:

- Concentración de la mezcla reaccionante:

NO: 1000 ppm, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: 1000 ppm, O<sub>2</sub>: 5% en volumen, He: balance.

- Caudal:

125 ml./min. medidos a 25 °C y 1 atm.

### 9.2.1. Cálculo de la conversión, selectividad y rendimiento de NO y N<sub>2</sub>O y sus productos.

La conversión, selectividad y rendimientos fueron calculados de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

- En el caso de emplear NO como alimento:

$$\text{Conversión de NO (\%)} = x_{\text{NO}} = \frac{[\text{NO}]_{\text{entrada reactor}} - [\text{NO}]_{\text{salida reactor}}}{[\text{NO}]_{\text{entrada reactor}}} * 100$$

$$\text{Selectividad hacia NO}_2 \text{ (\%)} = \frac{[\text{NO}_2]_{\text{salida reactor}} - [\text{NO}_2]_{\text{entrada reactor}}}{[\text{NO}]_{\text{entrada reactor}} - [\text{NO}]_{\text{salida reactor}}} * 100$$

$$\text{Rendimiento a NO}_2 \text{ (\%)} = \frac{\text{Selectividad } [\text{NO}_2] \cdot \text{Conversión } [\text{NO}]}{100}$$

$$\text{Selectividad hacia N}_2\text{O (\%)} = \frac{2 * ([\text{N}_2\text{O}]_{\text{salida reactor}} - [\text{N}_2\text{O}]_{\text{entrada reactor}})}{[\text{NO}]_{\text{entrada reactor}} - [\text{NO}]_{\text{salida reactor}}} * 100$$

$$\text{Rendimiento a N}_2\text{O (\%)} = \frac{\text{Selectividad } [\text{N}_2\text{O}] \cdot \text{Conversión } [\text{NO}]}{100}$$

$$\text{Selectividad hacia N}_2 \text{ (\%)} = \frac{2 * ([\text{N}_2]_{\text{salida reactor}} - [\text{N}_2]_{\text{entrada reactor}})}{[\text{NO}]_{\text{entrada reactor}} - [\text{NO}]_{\text{salida reactor}}} * 100$$

$$\text{Rendimiento a N}_2 \text{ (\%)} = \frac{\text{Selectividad } [\text{N}_2] \cdot \text{Conversión } [\text{NO}]}{100}$$

$$\begin{aligned} \text{Balance de Nitrógeno (\%)} = & \left( \frac{2 * ([N_2]_{\text{salida reactor}} - [N_2]_{\text{entrada reactor}})}{[NO]_{\text{entrada reactor}}} + \right. \\ & + \frac{2 * ([N_2O]_{\text{salida reactor}} - [N_2O]_{\text{entrada reactor}})}{[NO]_{\text{entrada reactor}}} + \\ & \left. + \frac{[NO_2]_{\text{salida reactor}} - [NO_2]_{\text{entrada reactor}}}{[NO]_{\text{entrada reactor}}} + \frac{[NO]_{\text{salida reactor}}}{[NO]_{\text{entrada reactor}}} \right) * 100 \end{aligned}$$

- En el caso de emplear  $N_2O$  como alimento:

$$\text{Conversión de } N_2O (\%) = x_{N_2O} = \frac{[N_2O]_{\text{entrada reactor}} - [N_2O]_{\text{salida reactor}}}{[N_2O]_{\text{entrada reactor}}} * 100$$

$$\text{Selectividad hacia } NO_2 (\%) = \frac{[NO_2]_{\text{salida reactor}} - [NO_2]_{\text{entrada reactor}}}{2 * ([N_2O]_{\text{entrada reactor}} - [N_2O]_{\text{salida reactor}})} * 100$$

$$\text{Rendimiento a } NO_2 (\%) = \frac{\text{Selectividad } [NO_2] \cdot \text{Conversión } [N_2O]}{100}$$

$$\text{Selectividad hacia } NO (\%) = \frac{[NO]_{\text{salida reactor}} - [NO]_{\text{entrada reactor}}}{2 * ([N_2O]_{\text{entrada reactor}} - [N_2O]_{\text{salida reactor}})} * 100$$

$$\text{Rendimiento a } NO (\%) = \frac{\text{Selectividad } [NO] \cdot \text{Conversión } [N_2O]}{100}$$

$$\text{Selectividad hacia } N_2 (\%) = \frac{[N_2]_{\text{salida reactor}} - [N_2]_{\text{entrada reactor}}}{[N_2O]_{\text{entrada reactor}} - [N_2O]_{\text{salida reactor}}} * 100$$

$$\text{Rendimiento a } N_2 (\%) = \frac{\text{Selectividad } [N_2] \cdot \text{Conversión } [N_2O]}{100}$$

$$\begin{aligned} \text{Balance de Nitrógeno (\%)} = & \left( \frac{[\text{N}_2]_{\text{salida reactor}} - [\text{N}_2]_{\text{entrada reactor}}}{[\text{N}_2\text{O}]_{\text{entrada reactor}}} + \right. \\ & + \frac{[\text{NO}]_{\text{salida reactor}} - [\text{NO}]_{\text{entrada reactor}}}{2 * ([\text{N}_2\text{O}]_{\text{entrada reactor}})} + \\ & \left. + \frac{[\text{NO}_2]_{\text{salida reactor}} - [\text{NO}_2]_{\text{entrada reactor}}}{2 * ([\text{N}_2\text{O}]_{\text{entrada reactor}})} + \frac{[\text{N}_2\text{O}]_{\text{salida reactor}}}{[\text{N}_2\text{O}]_{\text{entrada reactor}}} \right) * 100 \end{aligned}$$

### 9.2.2. Cálculo de la conversión de $\text{C}_3\text{H}_6$ y sus productos.

La conversión, selectividad y rendimientos fueron calculados de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\text{Conversión de } \text{C}_3\text{H}_6 \text{ (\%)} = x_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{entrada reactor}} - [\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{salida reactor}}}{[\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{entrada reactor}}} * 100$$

$$\text{Selectividad hacia } \text{CO}_2 \text{ (\%)} = \frac{([\text{CO}_2]_{\text{salida reactor}} - [\text{CO}_2]_{\text{entrada reactor}})}{3 * ([\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{entrada reactor}} - [\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{salida reactor}})} * 100$$

$$\text{Rendimiento a } \text{CO}_2 \text{ (\%)} = \frac{\text{Selectividad } [\text{CO}_2] \cdot \text{Conversión } [\text{C}_3\text{H}_6]}{100}$$

$$\text{Selectividad hacia } \text{CO} \text{ (\%)} = \frac{([\text{CO}]_{\text{salida reactor}} - [\text{CO}]_{\text{entrada reactor}})}{3 * ([\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{entrada reactor}} - [\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{salida reactor}})} * 100$$

$$\text{Rendimiento a } \text{CO} \text{ (\%)} = \frac{\text{Selectividad } [\text{CO}] \cdot \text{Conversión } [\text{C}_3\text{H}_6]}{100}$$

$$\text{Balance de Carbono (\%)} = \left( \frac{[\text{CO}_2]_{\text{salida reactor}} - [\text{CO}_2]_{\text{entrada reactor}}}{3 * [\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{entrada reactor}}} + \frac{[\text{CO}]_{\text{salida reactor}} - [\text{CO}]_{\text{entrada reactor}}}{3 * [\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{entrada reactor}}} + \frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{salida reactor}}}{[\text{C}_3\text{H}_6]_{\text{entrada reactor}}} \right) * 100$$

### 9.2.3. Cálculo de un experimento completo.

A modo de ejemplo se detallan los cálculos realizados en un experimento de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno sobre zeolita ZSM-5 intercambiada con níquel (0,3% en peso, por intercambio iónico con nitrato de níquel) a una temperatura de 450 °C. Extendiendo los cálculos a todas las temperaturas estudiadas, se obtendrían los valores de los parámetros de reacción para las correspondientes temperaturas.

#### CONDICIONES DE OPERACIÓN:

- Peso de catalizador:  $W = 0,25 \text{ g.}$
- Caudal total alimentado:  $F = 125 \text{ ml./min.}$
- Concentración de la mezcla reaccionante:

$\text{NO: } 1000 \text{ ppm, C}_3\text{H}_6: 1000 \text{ ppm, O}_2: 5\% \text{ en volumen, He: balance.}$

- Caudal:  $125 \text{ ml./min.}$  medidos a  $25 \text{ °C}$  y  $1 \text{ atm.}$
- Velocidad espacial :  $\text{GSHV} = 15000 \text{ h}^{-1}$ .
- Temperatura de reacción:  $T_R = 450 \text{ °C.}$

#### Condiciones ambientales:

- Presión atmosférica:  $P = 710 \text{ mm de Hg.}$
- Temperatura ambiente:  $T = 25 \text{ °C.}$

DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS:

El análisis de productos se realizó siguiendo el procedimiento que se detalla en el apartado 9.1 de esta memoria. El resultado se muestra en la Tabla 9.1. Los valores de los parámetros de reacción se recogen en la Tabla 9.2.

**Tabla 9.1. Análisis cromatográfico de las muestras inicial y correspondiente a la temperatura de 450 °C.**

Compuesto	Muestra inicial (ppm)	Muestra a 450 °C (ppm)
NO	924,0	310,0
NO <sub>2</sub>	24,0	40,0
N <sub>2</sub>	32,7	340,3
N <sub>2</sub> O	16,4	22,7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1030,7	*
CO	*	63,9
CO <sub>2</sub>	17,2	2973,3

(\*) cantidad no significativa

**Tabla 9.2. Cálculo de los parámetros de reacción.**

Parámetro	Valor (%)
Conversión NO	66,5
Selectividad NO <sub>2</sub>	2,6
Rendimiento NO <sub>2</sub>	1,7
Selectividad N <sub>2</sub>	100,2
Rendimiento N <sub>2</sub>	66,6
Selectividad N <sub>2</sub> O	2,1
Rendimiento N <sub>2</sub> O	1,4
Conversión C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	100
Selectividad CO	2,1
Rendimiento CO	2,1
Selectividad CO <sub>2</sub>	95,6
Rendimiento CO <sub>2</sub>	95,6



**COMPROBACIÓN DE LOS BALANCES DE MATERIA:**

Realizando los correspondientes balances de nitrógeno y carbono, definidos con anterioridad, se obtienen los siguientes resultados:

<b>Balance</b>	<b>Error (%)</b>
Nitrógeno	3,2
Carbono	2,3



## **10. BIBLIOGRAFÍA.**

---



- 
- Aguinaga, A.; de la Cal, J.M.; Asua, J.M.; Montes, M. "Effect of the preparation on the activity and selectivity of supported nickel catalysts". *Appl. Catal.* **1989**, 51, 1-11.
  - Andreasen, J. "DeNO<sub>x</sub> Catalysts and Technology", *Thermie Workshop* "Clean Coal Technologies", Polonia. **1996**.
  - Arrhenius, S. "On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground". *Philos. Mag. and J. of Sci.* **1896**, S5, 41(251), 237-276.

- Attfield, M.P.; Weigel, S.J.; Cheetham, A.K. "On the nature of nonframework cations in a zeolitic deNO<sub>x</sub> catalyst: Cu-Mordenite". *J. Catal.* **1997**, 170, 274-280.
- Baerlocher, C.; Meier, W. M. ; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5<sup>th</sup> ed. Ed. Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- Baldi, M.; Escribano, V.S.; Amores, J.M.G.; Milella, F.; Busca, G. "Characterization of manganese and iron oxides as combustion catalysts for propane and propene". *Appl. Catal. B : Env.* **1998**, 17, L175-L182.
- Bartok, W.; Sarofim A. F. *Fossil Fuel Combustion*. Ed. Wiley-Interscience, New York, **1991**.
- Batterbee, R. W.; Charles, D. F. "Lake Acidification and the Role of Paleolimnology". *Acidification of Freshwater Ecosystems: Implications for the Future*. Ed. John Wiley and Sons, **1994**.
- Bell, A.T.; Lobree, L.J.; Aylor, A.W.; Reimer, J.A. "Mechanistic Investigation of NO Reduction by CH<sub>4</sub> over ZSM-5 with Transition Metal Cations". *Symposium on Reduction of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> from Combustion Sources Presented Before the Division of Petroleum Chemistry, Inc. 214<sup>th</sup> National Meeting, A.C.S. Las Vegas, NV, September 7-11, 1997*.
- Bosch, H.; Jansenn, F. "Catalytic reduction of nitrogen oxides. A review on the fundamentals and technology". *Catal. Today*. **1987**, 2, 369-532.
- Budi, P.; Howe, R.F. "Steam deactivation of CoZSM-5 NO<sub>x</sub> reduction catalysts". *Catal. Today*. **1997**, 38, 175-179.
- Bulánek, R.; Wichterlová, B.; Sobalik, Z.; Tichý, J. "Reducibility and oxidation activity of Cu ions in zeolites. Effect of Cu ion coordination and zeolite framework composition". *Appl. Catal. B: Env.* **2001**, 31, 13-25.
- Calles, J.A. *Tesis doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, **1994**.

- Cañizares, P.; De Lucas, A.; Dorado, F.; Durán, A.; Asencio, I. "Characterization of Ni and Pd supported on H-mordenite catalysts: Influence of the metal loading method". *Appl. Catal. A: Gen.* **1998**, 169, 137-150.
- Cañizares, P.; de Lucas, A.; Valverde, J.L.; Dorado, F. "n-Butane hydroisomerization over Pt/HZSM-5 catalysts". *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 4797-4808.
- Cañizares, P.; de Lucas, A.; Valverde, J.L.; Dorado, F. "n-Butane hydroisomerization over Pt/HZSM-5 catalysts. 1.-Palladium loaded by impregnation". *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 2592-2600.
- Casals, J.; Peipoch, X. "Plantas de descontaminación de gases nitrosos de origen industrial" *Ing. Quím.* **1986**, Septiembre, 151-155.
- Chafik, T.; Dulaurent, O.; Gass, J.L.; Bianchi, D. "Heat of adsorption of carbon monoxide on a Pt/Rh/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> three-way catalyst using in-situ infrared spectroscopy at high temperatures". *J. Catal.* **1998**, 179, 503-514..
- Chajar, Z.; Denton, P.; Bernard, F.B.; Primet, M.; Praliaud, H. "Influence of silver on the catalytic activity of Cu-ZSM5 for NO SCR by propane. Effect of the presence of water and hydrothermal agings." *Catal. Lett.* **1998**, 55, 217-222.
- Chang, Y. F.; McCarty, J.G; Zhang, Y.L. "N<sub>2</sub>O decomposition over [Fe]-ZSM-5 and Fe-HZSM-5 zeolites". *Catal. Lett.* **1995**, 34, 163-177.
- Chasteen, T. G. "Environmental Instrumental Analyses" *Environmental Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition. Colin Baird W. H. Freeman and Company. **1999**, 96-98.
- Chen, NY; Degman, T.F. "Industrial Catalytic Applications of Zeolites". *Chem. Eng. Prog.* **1988**, 84, 32-41.

- Choudhary, N.; Saraf, D.N. "Hydrocracking: a review". *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1975**, 14, 74-83.
- Coq, B. M.; Mauvezin, M.; Delahay, G.; Kieger, S. "Kinetics and Mechanism of the N<sub>2</sub>O reduction by NH<sub>3</sub> on a Fe-Zeolite-Beta catalyst". *J. Catal.* **2000**, 195, 298-303.
- Corma, A.; Fornés, V.; Palomares, E. "Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> on Cu-beta zeolites" *Appl. Catal. B: Env.* **1997**, 11, 233-242.
- Costa, E.; Uguina, M.A.; De Lucas, A.; Blanes, J. "Synthesis of ZSM-5 zeolites in the ethanol-sodium-oxide-silica-water system". *J. Catal.* **1987**, 107, 317.
- Csicsery, S.M. "Shape selective catalysis in zeolites". *Chemistry in Britain.* **1985**, 4, 474-482.
- De Lucas, A. *Análisis del binomio energía-medioambiente*. Ed. de la Universidad de Castilla La Mancha, **1999**.
- Dedecek, J.; Sobalik, Z.; Tvaruzkova, Z.; Kaucky, D.; Wichterlova, B. "Coordination of Cu ions in high-silica zeolite matrices: Cu<sup>+</sup> photoluminescence, IR of NO adsorbed on Cu<sup>2+</sup>, and Cu<sup>2+</sup> ESR study". *J. of Phys. Chem.* **1995**, 99, 16327-16337.
- Delahay, G.; Coq, B.; Broussous, L. "Selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by decane on copper-exchanged beta zeolites". *Appl. Catal. B: Env.* **1997**, 12, 49-59.
- Descorme, C.; Gélin, P.; Lécuyer, C.; Primet, M. "Catalytic reduction of nitric oxide by methane in the presence of oxygen on palladium-exchanged mordenite zeolites". *J. of Catal.* **1998**, 177, 352-362.
- Dorado, F. *Tesis doctoral*, Universidad de Castilla La Mancha, Ciudad Real, **1998**.



- Durán, A. *Tesis doctoral*, Universidad de Castilla La Mancha, Ciudad Real, **1995**.
- El-Malki, El-M.; Van Santen, R.A.; Sachtler, W.M.H. "Isothermal oscillations during N<sub>2</sub>O decomposition over Fe/ZSM-5: effect of H<sub>2</sub>O vapor". *Microporous and Mesoporous Materials*. **2000**, 35-36, 235-244.
- Environmental Protection Agency. "*Boletín Técnico: Óxidos de nitrógeno, ¿Por qué y cómo se controlan?*". EPA-456/F-00-002, **1999**.
- Fenimore, C.P. "Formation of nitric oxide from fuel nitrogen in ethylene flames". *Combust. Flame*. **1972**, 19, 289-296.
- Figueras, F.; Coq, B.; Mabilon, G.; Prigent, M.; Tachon, D. "Influence of sulfur dioxide on the selective catalytic reduction of NO by decane on Cu catalysts". *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, 101, 621-630.
- Fliatoura, K.D.; Verykios, X.E.; Costa, C.N.; Efstathiou, A.M. "Selective catalytic reduction of nitric oxide by methane in the presence of oxygen over CaO catalyst". *J. of Catal.* **1999**, 183, 323-335.
- Gascó, S.L. *Teoría y práctica de la cromatografía en fase gaseosa*. Ed. J.E.N., Madrid, **1979**.
- Gates, B. *Catalytic Chemistry*. Ed. John Wiley and Sons. **1992**.
- Gil, A.; Díaz, A.; Montes, M. "Passivation and reactivation of nickel catalysts". *J. Chem. Soc. Far. Trans. I*. **1991**, 87, 791-795.
- Hamada, H. "Recent Research Trends on NO<sub>x</sub> Removal Catalysts". *J. of NIMC*. **1997**, 5, 39-56.
- Hamada, H.; Kintaichi, Y.; Inaba, M.; Tabata, M.; Yoshinari, T. and Tsuchida, H. "Role of supported metals in the selective reduction of nitrogen monoxide with hydrocarbons over metal/alumina catalysts". *Catal. Today*. **1996**, 29, 53-57.

- Hamada, H.; Kintaichi, Y.; Sasaki, M.; Ito, T. "Selective reduction of nitrogen monoxide with propane over alumina and HZSM-5 zeolite. Effect of oxygen and nitrogen dioxide intermediate". *Appl. Catal.* **1991<sup>a</sup>**, 70, L15-L20.
- Hamada, H.; Kintaichi, Y.; Sasaki, M.; Ito, T.; Tabata, M. "Transition metal-promoted silica and alumina catalysts for the selective reduction of nitrogen monoxide with propane". *Appl. Catal.* **1991<sup>b</sup>**, 75, L1-L9.
- Hamada, H.; Kintaichi, Y.; Yoshinari, T.; Tabata, M.; Sasaki, M.; Ito, T. "Performance of solid acid type catalysts for the selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons and alcohols". *Catal. Today.* **1993**, 17, 111-120.
- Haneda, M.; Kintaichi, Y.; Hamada, H. "Effect of SO<sub>2</sub> on the catalytic activity of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the selective reduction of NO with propene in the presence of oxygen". *Appl. Catal. B: Env.* **2001**, 31, 251-261.
- Helfferich, F. *Ion exchange*. Ed. Mc Graw-Hill, **1962**.
- Hoang, D. L.; Berndt, H.; Miessner, H.; Schreier, E.; Völter, J.; Lieske, H. "Nickel Modified H-ZSM-5 Catalysts". *Appl. Catal. A: Gen.* **1994**, 114, 295-311.
- Iwamoto, M.; Furukawa, H.; Mine, Y.; Uemura, F.; Mikuriya S.; Kagawa, S. *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1986**, 16, 1272.
- Iwamoto, M.; Mizuno, N.; Yahiro, H. "Selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons in oxidizing atmosphere". *Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress on Catalysis*. Budapest, **1992**, 213-215.
- Keshavaraja, A.; She, X.; Flytzani-Stephanopoulos, M. "Selective catalytic reduction of NO with methane over Ag-alumina catalysts". *Appl. Catal. B: Env.* **2000**, 27, L1-L9.

- Kim, D.H.; Woo, S.I.; Noh, J.; Yang, O.B. "Synergistic effect of vanadium and zirconium oxides in the Pd-only three-way catalysts synthesized by sol-gel method". *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, 207 (1-2), 69-77 .
- Lee, H-T; Rhee, H-K. "Stability of Fe/ZSM-5 de-NO<sub>x</sub> catalysts: Effect of iron loading and remaining Brönsted acid sites". *Catal. Lett.* **1999**, 61, 71-76.
- Li, W.; Sirilumpen, M.; Yang, R.T. "Selective catalytic reduction of nitric oxide by ethylene in the presence of oxygen over Cu<sup>2+</sup> ion-exchanged pillared clays". *Appl. Catal. B: Env.* **1997**, 11, 347-363.
- Li, Y.; Armor, J.N. "Catalytic decomposition of nitrous oxide on metal exchanged zeolites". *Appl. Catal. B: Env.* **1992**, 1, L21-L29.
- Li, Y.; Armor, J.N. "Selective reduction of NO<sub>x</sub> by methane on Co-ferrierites. 1. Reaction and kinetic studies". *J. Catal.* **1994**, 150, 376-387.
- Long, R.Q.; Yang, R.T. "Characterization of Fe-ZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia". *J. Catal.* **2000**, 194, 80-90.
- Long, R.Q.; Yang, R.T. "Selective catalytic reduction of nitric oxide with ethylene on copper ion-exchanged Al-MCM-41 catalyst". *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 873-878.
- López-Niño, J.L.; Tristán, M. "Reducción de emisiones de NO<sub>x</sub> en plantas de ácido nítrico de baja presión". *Ing. Quím.* **1990**, Octubre, 362-364.
- Lowendahl, L.; Lin, P.-Y.; Skoglundh, M.; Dahl, L.; Nygren, M.; Jansson, K.; Otterstedt, J.-E. "Catalytic purification of car exhaust over cobalt- and copper-based metal oxides promoted with platinum and rhodium". *Appl. Catal. B: Env.* **1995**, 6, 237-254.

- Lukyanov, D.B.; Lombardo, E.A.; Sill, G.; d'Itri, J.L.; Hall, W.K. "Selective catalytic reduction (SCR) of NO with methane over CoZSM-5 and HZSM-5 zeolites: On the role of free radicals and competitive oxidation reactions". *J. Catal.* **1996**, 163, 447-456.
- Luo, M.F.; Yuan, X.X.; Zheng, X.M. "Catalyst characterization and activity of Ag-Mn, Ag-Co and Ag-Ce composite oxides for oxidation of volatile organic compounds". *Appl. Catal. A: Gen.* **1998**, 175, 121-129.
- Ma, A-Z.; Muhler, M.; Grünert, W. "Selective catalytic reduction of NO by ammonia over Raney-Ni supported Cu-ZSM-5. II. Interactions between support and supported Cu-ZSM-5". *Appl. Catal. B: Env.* **2000**, 27, 37-47.
- Maisuls, S.E. *Tesis doctoral*, Universidad de Twente, Holanda, **2000**.
- Mariscal, R.; Peña, M.A.; Fierro, J.L.G. "Promoter Effects Of Dichloromethane On The Oxidative Coupling Of Methane Over MnMgO Catalysts". *Appl. Catal. A: Gen.* **1995**, 131, 243-261.
- McBain, J. W. *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*. Ed. George Routledge and Sons. Londres, **1932**.
- Miall, D.W.A. "Diccionario de Química" *Ed. Alhambra*, **1989**.
- Montes de C., C.; Villa de P. "Lean selective catalytic reduction of NO<sub>2</sub> by methane over Co-zeolites". *Catal. Lett.* **1998**, 53, 205-210.
- Naciones Unidas, "Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático", **1997**. <http://www.mct.gov.br/clima/espan/quioto/protocol.htm>.
- Nieto, J. "Los desafíos del Cambio Climático". *Química e Industria*. **2001**, Julio-Agosto, 30-35.

- Ohtsuka, H.; Tabata, T. "Effect of water vapor on the deactivation of Pd-zeolite catalysts for selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by methane". *Appl. Catal. B: Env.* **1999**, 21, 133-139.
- Ohtsuka, H.; Tabata, T.; Okada, O.; Sabatino, L.M.F.; Bellussi, G. "A study on the roles of cobalt species in NO<sub>x</sub> reduction by propane on Co-Beta". *Catal. Today.* **1998**, 42, 45-50.
- Petunchi, J.O.; Sill, G.; Hall, W.K. "Studies of the Selective Reduction of Nitric Oxide by Hydrocarbons". *Appl. Catal. B: Env.* **1993**, 2, 303-310.
- Pirone, R.; Ciambelli, P.; Moretti, G.; Russo, G. "Nitric oxide decomposition over Cu-exchanged ZSM-5 with high Si/Al ratio". *Appl. Catal. B: Env.* **1996**, 8, 197-207.
- Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. *Vocabulario Científico y Técnico*. Ed. Espasa Calpe. **1990**.
- Real Academia Española. *Diccionario de la Lengua Española*. Ed. Espasa Calpe. **2002**.
- Resasco, D.E.; Loughran, C.J. "Conversion of nitric oxide and methane over Pd/ZSM5 catalysts in the absence of oxygen". *Appl. Catal. B: Env.* **1995**, 5, 351-365.
- Richter, M.; Kosslick, H.; Fricke, R. "Precipitation of MnO<sub>2</sub> onto the external surface of zeolite microcrystals. Structure of the manganese oxide and its role in the removal of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>". *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, 130, 1517-1522.
- Ruthven, D.M. "Zeolites as Selective Adsorbents". *Chem. Eng. Prog.* **1988**, 84, 42.
- Sachtler, W. M. H.; Zhang, Z. "Zeolite-Supported Transition Metal Catalysts". *Adv. Catal.* **1993**, 39, 129-220.

- Sárkány, J.; d'Itri, J.L.; Sachtler, W.M.H. "Redox chemistry in excessively ion-exchanged Cu/Na-ZSM-5". *Catal. Lett.* **1992**, 16, 241-249.
- Satterfield, C.N. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. Ed. McGraw-Hill, **1980**.
- Schießer, W.; Vinek, H.; Jentys, A. "Catalytic reduction on NO<sub>x</sub> over transition-metal-containing MCM-41". *Catal. Lett.* **1998**, 56, 189-194.
- Shaheen, E. I. *Technology of environmental pollution control*. 2<sup>nd</sup> edition. PennWell Books, Tulsa (Oklahoma). **1992**.
- Shelef, M. "Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with N-Free Reductants". *Chem. Rev.* **1995**, 95, 209-225.
- Shichi, A.; Satsuma, A.; Hattori, T. "Promoting Effect of Water Vapor on the Catalytic Activity of Cobalt-Exchanged MFI Zeolite for the Selective Reduction of NO by C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>". *Chem. Lett.* **2001**, 44-45.
- Shimizu, K. I.; Okada, F.; Nakamura, Y.; Satsuma, A.; Hattori, T. "Mechanism of NO reduction by CH<sub>4</sub> in the presence of O<sub>2</sub> over Pd-H-Mordenite". *J. of Catal.* **2000**, 195, 151-160.
- Shimokawabe, M.; Tadokoro, K.; Sasaki, S.; Takezawa, N. "Temperature programmed desorption and infrared spectroscopic studies of nitrogen monoxide adsorbed on ion-exchanged copper mordenite catalysts". *Appl. Catal. A: Gen.* **1998**, 166, 215-223.
- Sloss, L.L. *Nitrogen Oxides Control Technology Fact Book*. Noyes Publications. **1992**.
- Smith, C. *Collins Dictionary*, 5<sup>th</sup> edition. HarperCollins Publishers. **1997**.
- Smith, R. A. "On the Air and Rain of Manchester". *Members of the Literary and Philosophic Society of Manchester*. **1852**, 2, 207-210.

- Smith, R. A. *Air and Rain*. Ed. Longmans. Londres, **1872**.
- Sobalik, Z.; Dedecek, J.; Ikonnikov, I.; Wichterlova, B. "State and Coordination of Metal Ions in High Silica Zeolites. Incorporation, Development and Rearrangement during Preparation and Catalysis". *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 21, 525-532.
- Stakheev, A.Y.; Lee C.W.; Park, S.J.; Chong, P.J. "NO<sub>2</sub> formation and its effect on the selective catalytic reduction of NO over Co/ZSM-5". *Catal. Lett.* **1996**, 38, 271-278.
- Strauss, J.; Mainwaring, S.J. *Contaminación del aire. Causas, efectos y soluciones*. Ed. Trillas, México. **1990**.
- Sullivan, J.A.; Cunningham, J. "Selective catalytic reduction of NO with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> over Cu/ZSM-5: Influences of oxygen partial pressure and incorporated rhodia". *Appl. Catal. B : Env.* **1998**, 15, 275-289.
- Tomás, F.; Aranguren, A. "Caracterización de Catalizadores Sólidos (IV). Técnicas instrumentales para la Caracterización de Catalizadores Sólidos." *Ing. Quím.* **1998**, Junio, 191.
- Torre-Abreu, C.; Ribeiro, M.F.; Henriques, C.; Ribeiro, F. "Influence of cocation on catalytic activity of CuMOR catalysts for NO SCR by propene. Effect of water presence". *Catal. Lett.* **1997<sup>b</sup>**, 43, 25-29.
- Torre-Abreu, C.; Ribeiro, M.F.; Henriques, C.; Ribeiro, F.R. "Copper-exchanged mordenites as active catalysts for NO selective catalytic reduction by propene under oxidising conditions: Effect of Si/Al ratio, copper content and Brönsted acidity". *Appl. Catal. B: Env.* **1997<sup>a</sup>**, 13, 251-264.
- Uguina, M.A.; De Lucas, A.; Ruiz, F.; Serrano, D. "Synthesis of the ZSM-5 from ethanol containing systems: influence of the gel composition". *IEC. Res.* **1995**, 34, 451.

- Valverde, J.L. *Tesis doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, **1991**.
- Valverde, J.L.; Dorado, F.; Sánchez, P.; Asencio, I.; Romero, A. "Comparison of catalytic reduction of NO by propene on zeolite-based and clay-based catalysts ion exchanged by Cu". *222<sup>nd</sup> National Meeting. American Chemical Society, Chicago (EEUU)*. **2001**, 272.
- Wang, X.; Chen, H.Y.; Sachtler, W.M.H. "Catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by hydrocarbons over Co/ZSM-5 catalysts prepared with different methods". *Appl. Catal. B: Env.* **2000**, 26, L227–L239.
- Wark, K. *Termodinámica*, 5<sup>a</sup> Edición. Ed. McGraw-Hill. **1996**.
- Wolf, J. "Air" en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Volumen B7, 5<sup>a</sup> edición. Ed. VCH, Weinheim, **1995**.
- Xie, S.; Rosynek, M.P.; Lunsford, J.H. "Catalytic Reactions of NO over 0-7 mol% Ba/MgO Catalysts. I. The Direct Decomposition of NO". *J. Catal.* **1999**, 188, 24-31.
- Xie, S.; Rosynek, M.P.; Lunsford, J.H. "Catalytic Reactions of NO over 0-7 mol% Ba/MgO Catalysts. II. Reduction with CH<sub>4</sub> and CO". *J. Catal.* **1999**, 188, 32-39.
- Yamada, K.; Kondo, S.; Segawa, K. "Selective catalytic reduction of nitrous oxide over Fe-ZSM-5: the effect of ion-exchange level". *Microporous and Mesoporous Materials*. **2000**, 35-36, 227-234.
- Yang, L. *Separation of Gases by Adsorption Methods*. Ed. Butterworth, **1987**.
- Yang, R.T.; Tharappiwattananon, N.; Long, R.Q. "Ion-exchanged pillared clays for selective catalytic reduction of NO by ethylene in the presence of oxygen". *Appl. Catal. B: Env.* **1998**, 19, 289-304.



- 
- Zeldovich, J. "Oxidation of nitrogen in combustion and explosion". *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS*. **1946**, 51, 217-220.
  - Zhang, X.; Walters, A. B.; Vannice, M. A. "NO<sub>x</sub> Decomposition and Reduction by Methane Over La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *Appl. Cat. B: Env.* **1994**, 4, 237-256.
  - Zuzaniuk, V.; Meunier, F.C.; Ross, J.R.H. "Possible intermediates in the catalytic reduction of NO: study of the reactivity of nitro-methane and nitrite compounds over alumina". *J. of the Chem. Soc., Chem. Comm.* **1999**, 815-816.



## **11. NOMENCLATURA Y DEFINICIONES.**

---



### **11.1. NOMENCLATURA.**

La nomenclatura utilizada para los catalizadores en esta investigación fue la siguiente:

- En primer lugar se coloca “Na” o “H” en función de que la zeolita se encuentre en forma sódica o ácida, respectivamente.
- En segundo lugar, el metal empleado en dicho catalizador, seguido del número de etapas de intercambio iónico a las que fue sometido el catalizador, así como de la temperatura a la cual se realizó este

intercambio iónico. En el caso de que se hayan introducido dos metales el criterio empleado fue el mismo, nombrándose en el orden en que fue introducido.

- Finalmente la referencia a la zeolita correspondiente (“ZSM-5” o “MOR” para la zeolita mordenita)

Así, por ejemplo, el catalizador H-Ag130-Ni130-MOR fue un catalizador basado en zeolita mordenita, ácida, con un primer intercambio iónico a 30 °C con plata y un segundo intercambio iónico a 30 °C con Ni.

- $C_0$ : Concentración de la especie catiónica en la disolución inicial de intercambio, (eq./l.).
- $D_p$ : Diámetro de partícula, (mm).
- $M_c$ : Masa de catalizador (g.).
- $T_A$ : Temperatura de activación del catalizador, (°C).
- $t_A$ : Tiempo de activación del catalizador, (h.).
- $T_C$ : Temperatura de calcinación del catalizador, (°C).
- $t_C$ : Tiempo de calcinación del catalizador, (h.).
- $T_{II}$ : Temperatura de intercambio iónico (°C).
- $T_R$ : Temperatura de reacción del catalizador, (°C).
- $t_R$ : Tiempo de calcinación del catalizador, (h.).
- $V_d$ : Volumen de la disolución de intercambio, (ml.).
- $W$ : Masa de catalizador, (g.).
- $W_{Me}$ : Contenido en metal de la muestra, donde Me = Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Ag, Ca, Pd, (% en peso).

## 11.2. DEFINICIONES.

- COV: Compuestos orgánicos volátiles.
- GHSV: Gas Hourly Space Velocity, tiempo espacial, ( $\text{h}^{-1}$ ).
- Isla térmica. Anomalía térmica que suele producirse en los centros urbanos o industriales donde, por lo general, las temperaturas son algo superiores a las que se dan en su entorno.
- Lluvia ácida. Lluvia que contiene ácidos disueltos y que determina una disminución del pH, tanto en masas acuosas terrestres como en suelos, con graves daños para la vegetación, entre otros.
- NDL. Nuevo Diccionario de Legislación.
- Nivel de emisión. Cantidad de un contaminante emitido a la atmósfera por un foco fijo o móvil, medido en una unidad de tiempo.
- Nivel de inmisión. Cantidad de contaminantes sólidos, líquidos o gaseosos, por unidad de volumen de aire, existente entre cero y dos metros de altura sobre el suelo
- PAN: Nitratos de peroxiacetileno.
- TLV-TWA. Valor umbral límite promedio ponderado en el tiempo.





## **12. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.**

---



En este apartado se recogen las publicaciones realizadas y comunicaciones presentadas a congresos y reuniones científicas presentados hasta la fecha, fruto de este trabajo de investigación.

### **12.1. PUBLICACIONES.**

- Valverde, J.L.; Dorado, F.; Sánchez, P.; Asencio, I.; Romero, A.  
“Comparison of Catalytic Reduction of NO by Propene on Zeolite-Based and Clay-Based Catalysts Ion-Exchanged with Copper”. *Interfacial*

*Applications of Environmental Engineering*. (un capítulo en M. A. Keane, Ed.). Marcel Dekker Publishers, New York. **2002**. En prensa.

- Asencio, I.; Dorado, F.; Valverde, J.L.; De Lucas, A.; Sánchez, P. "Influence of Cocations on the Activity of Co/MOR for NO/N<sub>2</sub>O SCR by Propene". *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**. Aceptado para su publicación.
- Valverde, J.L.; Sánchez, P.; Dorado, F.; Asencio, I.; Romero, A. "Preparation and Characterization of Titanium Pillared Clays Using Titanium Alkoxides. Influence of the Synthesis Parameters". *Clays and Clay Minerals*. **2002**. Enviado para su publicación.
- Valverde, J.L.; De Lucas, A.; Dorado, F.; Asencio, I. "Effect of the preparation on the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> over mordenite and ZSM-5 with transition metal cations". *J. of Mol. Catal, A: Chem.* En preparación.
- Valverde, J.L.; De Lucas, A.; Dorado, F.; Asencio, I. "Influence of cocation on catalytic activity of NiMOR and CoMOR catalysts for NO<sub>x</sub> SCR". *Appl. Catal. B: Env.* En preparación.

## 12.2. CONGRESOS.

- Valverde, J.L.; Dorado, F.; Sánchez, P.; Asencio, I.; Romero, A. "Comparison of catalytic reduction of NO by propene on zeolite-based and clay-based catalysts ion exchanged by Cu". *222<sup>nd</sup> National Meeting. American Chemical Society. Chicago. EEUU.* 26-30 Agosto (2001). 272.
- Valverde, J.L.; De Lucas, A.; Dorado, F.; Sánchez, P.; Asencio, I. "Influence of Cocations on the Activity of Ni-MOR for NO SCR by Propene". *EuropaCat V. Limerick. Irlanda.* 2-7 Septiembre (2001). 8-P-24.

- 
- Asencio, I.; Dorado, F.; Valverde, J.L.; De Lucas A.; Sánchez, P. "Influence of cocations on the activity of Co-MOR for NO/N<sub>2</sub>O SCR by propene". *2<sup>nd</sup> FEZA Conference. Taormina, Italia. 1-5 Septiembre (2002).* Aceptado.
  - Asencio, I.; Valverde, J.L.; De Lucas, A.; Dorado, F.; Romero, A. "The effect of the copper content on the properties of ZSM-5 and mordenite catalysts". *9º Congreso del Mediterráneo de Ingeniería Química, Barcelona. 26-29 Noviembre (2002).* Enviado para su aceptación.



### **13. ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS.**

---





### 13.1. ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 2.1. Valores máximos y objetivos de reducción de emisiones de NO <sub>x</sub> para instalaciones de combustión (Real Decreto 646/91).....	39
Tabla 2.2. Valores límite máximos de emisiones de NO <sub>x</sub> para nuevas instalaciones de combustión en función del combustible utilizado (Real Decreto 646/91).....	40
Tabla 2.3. Límites nacionales de emisión de diferentes contaminantes atmosféricos. Posición Común de la Unión Europea (COD 1999/0067) de implantación a partir de 2010.....	40

---

Tabla 2.4. Valores límites de diferentes contaminantes atmosféricos emitidos por vehículos de motor (Directiva Europea 98/69/CE). .....	41
Tabla 2.5. Óxidos de nitrógeno y sus estructuras. ....	42
Tabla 2.6. Formación de NO y NO <sub>x</sub> en procesos de combustión. ....	44
Tabla 2.7. Composición media del gas efluente en motores diesel. ....	48
Tabla 2.8. Composición media del gas efluente de un motor de combustión con exceso de aire. ....	50
Tabla 2.9. Propiedades de las zeolitas comerciales ( <i>Baerlocher y col.</i> , 2001). ....	63
Tabla 4.1. Condiciones de análisis elemental por espectrofotometría de absorción atómica .....	88
Tablas 5.1 a 5.3. EXPERIMENTOS PREVIOS. Repetibilidad de los resultados. ...	105
Tabla 5.4. EXPERIMENTOS PREVIOS. Experimento con Na-MOR. ....	106
Tabla 5.5. EXPERIMENTOS PREVIOS. Experimento con Na-ZSM-5 .....	107
Tablas 5.6 a 5.8. EXPERIMENTOS PREVIOS. Influencia de la etapa de transferencia de materia externa. ....	107
Tablas 5.9 y 5.10. EXPERIMENTOS PREVIOS. Influencia del tipo de catión presente inicialmente en la estructura de la zeolita. ....	109
Tablas 5.11 a 5.22. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR. Influencia del contenido en cobre. ....	110
Tablas 5.23 a 5.34. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR. Influencia del contenido en cobalto. ....	116
Tablas 5.35 a 5.46. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR. Influencia del contenido en níquel. ....	122
Tablas 5.47 a 5.58. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR. Influencia del contenido en manganeso. ....	128

Tablas 5.59 a 5.70. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR. Influencia del contenido en hierro. ....	134
Tablas 5.71 a 5.82. MODIFICACIÓN DEL CATALIZADOR. Influencia de la presencia de cocationes.....	140
Tablas 5.83 a 5.92. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES. Presencia de agua. ....	146
Tablas 5.93 a 5.96. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES DESACTIVANTES. Presencia de agua y SO <sub>2</sub> .....	151
Tablas 5.97 y 5.98. ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO N <sub>2</sub> O.....	153
Tablas 5.99 y 5.100. ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO NO + N <sub>2</sub> O.....	154
Tabla 6.1. Repetibilidad de los resultados. Catalizador Na-Co130-MOR. Condiciones de reacción: Caudal de alimento = 125 ml./min.; GSHV = 15000 h <sup>-1</sup> .....	159
Tabla 6.2. Actividad catalítica de las zeolitas sódicas puras. Experimentos con Na- MOR y Na-ZSM-5.....	160
Tabla 6.3. Influencia de la etapa de transferencia de materia externa. Catalizador Na- Co130-MOR. Condiciones de reacción: GSHV = 15000 h <sup>-1</sup> . ....	160
Tabla 6.4. Influencia del tipo de catión presente inicialmente en la estructura de la zeolita.....	161
Tabla 6.5. Caracterización: Contenido metálico de los catalizadores de cobre.....	163
Tabla 6.6. Acidez de los catalizadores de cobre .....	164
Tabla 6.7. Influencia del contenido en cobre sobre la actividad catalítica. Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> empleando catalizadores basados en zeolita mordenita y ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> .....	171
Tabla 6.8. Caracterización: Contenido metálico de los catalizadores de cobalto....	176
Tabla 6.9. Acidez de los catalizadores de cobalto. ....	177

Tabla 6.10. Influencia del contenido en cobalto. Caracterización de los catalizadores.	
Consumo de H <sub>2</sub> .....	181
Tabla 6.11. Influencia del contenido en cobalto sobre la actividad catalítica.	
Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> empleando catalizadores basados en zeolita mordenita y ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . ....	181
Tabla 6.12. Caracterización: Contenido metálico de los catalizadores de níquel. ...	185
Tabla 6.13. Acidez de los catalizadores de níquel.....	186
Tabla 6.14. Influencia del contenido en níquel sobre la actividad catalítica.	
Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> empleando catalizadores basados en zeolita mordenita y ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . ....	189
Tabla 6.15. Caracterización: Contenido metálico de los catalizadores de manganeso. .	192
Tabla 6.16. Acidez de los catalizadores de manganeso.....	193
Tabla 6.17. Influencia del contenido en manganeso sobre la actividad catalítica.	
Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> empleando catalizadores basados en zeolita mordenita y ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . ....	196
Tabla 6.18. Caracterización: Contenido metálico de los catalizadores de hierro.....	199
Tabla 6.19. Acidez de los catalizadores de hierro. ....	200
Tabla 6.20. Influencia del contenido en hierro. Caracterización de los catalizadores.	
Consumo de H <sub>2</sub> .....	203
Tabla 6.21. Influencia del contenido en hierro sobre la actividad catalítica.	
Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> empleando catalizadores basados en zeolita mordenita y ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . ....	204
Tabla 6.22. Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> empleando catalizadores basados en zeolita mordenita y ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . ....	207

Tabla 6.23. Selección de catalizadores base. Caracterización de los catalizadores y rendimiento máximo. ....	209
Tabla 6.24. Caracterización: Contenido metálico de los catalizadores con cocationes. ....	211
Tabla 6.25. Acidez de los catalizadores con cocationes. ....	212
Tabla 6.26. Influencia de la presencia de cocationes sobre la actividad catalítica. Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> empleando catalizadores basados en zeolita mordenita. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . ....	216
Tabla 6.27. Actividad catalítica en presencia de vapor de agua con catalizadores basados en zeolita mordenita. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; H <sub>2</sub> O=5%. He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . ....	220
Tabla 6.28. Influencia de la presencia de agua y SO <sub>2</sub> sobre la actividad catalítica con catalizadores basados en zeolita mordenita. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; H <sub>2</sub> O=5%; SO <sub>2</sub> =50 ppm; He=balance. Caudal=500 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . ....	221
Tabla 6.29. Actividad catalítica empleando N <sub>2</sub> O con catalizadores basados en zeolita mordenita. Condiciones de operación: N <sub>2</sub> O=500 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . ....	224
Tabla 6.30. Actividad catalítica empleando mezclas de NO + N <sub>2</sub> O con catalizadores basados en zeolita mordenita. Condiciones de operación: NO=500 ppm; N <sub>2</sub> O=250 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . ....	225
Tabla 6.31. Estado actual de la investigación en la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno. ....	230
Tabla 9.1. Análisis cromatográfico de las muestras inicial y correspondiente a la temperatura de 450 °C. ....	254
Tabla 9.2. Cálculo de los parámetros de reacción. ....	254

**13.2. ÍNDICE DE FIGURAS.**

Figura 2.1. Temperatura media global y concentraciones de dióxido de carbono. ( <i>Nieto, J.</i> , 2000).....	31
Figura 2.2. Efecto de la lluvia ácida sobre el Patrimonio cultural.....	36
Figura 2.3. El ciclo de los óxidos de nitrógeno en el medio ambiente.....	46
Figura 2.4. Planta de cogeneración diesel provista de SCR. ....	48
Figura 2.5. Combustión en lecho fluidizado. ....	49
Figura 2.6. Principales técnicas de control de óxidos de nitrógeno ( <i>EPA-456/F-00-002</i> ).....	51
Figura 2.7. Proceso Topsøe para la eliminación de óxidos de nitrógeno mediante el uso de $\text{NH}_3$ ( <i>Andreasen, J.</i> ; 1996). ....	55
Figura 2.8. Centros ácidos de Brönsted y Lewis. Deshidroxilación.....	61
Figura 2.9. Estructuras básicas de las zeolitas.....	62
Figura 2.10. Estructura de la zeolita ZSM-5. ....	64
Figura 2.11. Estructura de la zeolita mordenita.....	65
Figura 2.12. Selectividad de forma en zeolitas.....	66
 Figura 3.1. Reactor para la síntesis de zeolita ZSM-5.....	 74
Figura 3.2. Instalación experimental para la reacción de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.....	76
 Figura 4.1. Esquema de preparación del catalizador. ....	 86
Figura 4.2. Difractograma de Na-MOR. ....	89
Figura 4.3. Difractograma de Na-Co280-MOR.....	89
Figura 4.4. TPD de amoníaco para el catalizador Na-Cu130-MOR (2,3% de cobre).....	91

Figura 4.5. TPR del catalizador Na-Co130-MOR (3,0% de cobalto).....	92
Figura 6.1. TPD de los catalizadores Na-Cu155-MOR y Na-Cu155-ZSM-5. ....	164
Figura 6.2. TPR de los catalizadores de cobre basados en zeolita mordenita intercambiados una vez.....	166
Figura 6.3. TPR de los catalizadores de cobre basados en zeolita mordenita intercambiados dos veces.....	166
Figura 6.4. TPR de los catalizadores de cobre basados en zeolita ZSM-5 intercambiados una vez.....	167
Figura 6.5. TPR de los catalizadores de cobre basados en zeolita ZSM-5 intercambiados dos veces.....	167
Figura 6.6. Consumo de H <sub>2</sub> en el proceso de reducción a temperatura programada. ....	170
Figura 6.7. Influencia del contenido en cobre sobre la actividad en la reducción catalítica de NO. Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> empleando Na-Cu155-MOR y Na-Cu155-ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> .....	171
Figura 6.8. TOF de NO. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . Temperatura=400 °C. ....	174
Figura 6.9. TPR de los catalizadores de cobalto basados en zeolita mordenita intercambiados una vez.....	178
Figura 6.10. TPR de los catalizadores de cobalto basados en zeolita mordenita intercambiados dos veces.....	178
Figura 6.11. TPR de los catalizadores de cobalto basados en zeolita ZSM-5 intercambiados una vez.....	179
Figura 6.12. TPR de los catalizadores de cobalto basados en zeolita ZSM-5 intercambiados dos veces.....	179

Figura 6.13. Influencia del contenido en cobalto sobre la actividad en la reducción catalítica de NO. Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> empleando Na-Co130-MOR y Na-Co130-ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> .....	182
Figura 6.14. Selección y preparación del catalizador. Influencia del contenido en cobalto. Difractogramas de rayos X. ....	183
Figura 6.15. TOF de NO. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . Temperatura=400 °C. ....	184
Figura 6.16. TPR de los catalizadores de níquel basados en zeolita mordenita intercambiados una vez. ....	187
Figura 6.17. TPR de los catalizadores de níquel basados en zeolita mordenita intercambiados dos veces. ....	187
Figura 6.18. TPR de los catalizadores de níquel basados en zeolita ZSM-5 intercambiados una vez. ....	188
Figura 6.19. TPR de los catalizadores de níquel basados en zeolita ZSM-5 intercambiados dos veces. ....	188
Figura 6.20. Influencia del contenido en níquel sobre la actividad en la reducción catalítica de NO. Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> empleando Na-Ni130-MOR y Na-Ni130-ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> .....	190
Figura 6.21. TOF de NO. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . Temperatura=425 °C. ....	191
Figura 6.22. TPR de los catalizadores de manganeso basados en zeolita mordenita intercambiados una vez. ....	194
Figura 6.23. TPR de los catalizadores de manganeso basados en zeolita mordenita intercambiados dos veces. ....	194



Figura 6.24. TPR de los catalizadores de manganeso basados en zeolita ZSM-5 intercambiados una vez.....	195
Figura 6.25. TPR de los catalizadores de manganeso basados en zeolita ZSM-5 intercambiados dos veces.....	195
Figura 6.26. Influencia del contenido en manganeso sobre la actividad en la reducción catalítica de NO. Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> empleando Na-Mn155-MOR y Na-Mn155-ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . ....	197
Figura 6.27. TOF de NO. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . Temperatura=425 °C. ....	198
Figura 6.28. TPR de los catalizadores de hierro basados en zeolita mordenita intercambiados una vez.....	201
Figura 6.29. TPR de los catalizadores de hierro basados en zeolita mordenita intercambiados dos veces.....	201
Figura 6.30. TPR de los catalizadores de hierro basados en zeolita ZSM-5 intercambiados una vez.....	202
Figura 6.31. TPR de los catalizadores de hierro basados en zeolita ZSM-5 intercambiados dos veces.....	202
Figura 6.32. Influencia del contenido en hierro sobre la actividad en la reducción catalítica de NO. Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> empleando Na-Fe130-MOR y Na-Fe130-ZSM-5. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . ....	204
Figura 6.33. Selección y preparación del catalizador. Influencia del contenido en hierro. Difractogramas de rayos X.....	206
Figura 6.34. TOF de NO. Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . ....	208

Figura 6.35. Selección de catalizadores base. Actividad en la reducción catalítica de NO. Rendimiento de NO a N <sub>2</sub> . Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> .....	209
Figura 6.36. TPR de los catalizadores intercambiados con plata y cobalto. ....	213
Figura 6.37. TPR de los catalizadores intercambiados con plata y níquel. ....	213
Figura 6.38. TPR de los catalizadores intercambiados con calcio y cobalto.....	214
Figura 6.39. TPR de los catalizadores intercambiados con calcio y níquel. ....	214
Figura 6.40. TPR de los catalizadores intercambiados con paladio y cobalto. ....	215
Figura 6.41. TPR de los catalizadores intercambiados con paladio y níquel. ....	215
Figura 6.42. Difractogramas de rayos X de los catalizadores intercambiados con plata-cobalto y plata-níquel. ....	218
Figura 6.43. Actividad catalítica en presencia de vapor de agua y SO <sub>2</sub> . Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . Catalizador Na-Ag130-Co130-MOR. ....	222
Figura 6.44. Actividad catalítica en presencia de vapor de agua y SO <sub>2</sub> . Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . Catalizador H-Ag130-Co130-MOR. ....	222
Figura 6.45. Actividad catalítica en presencia de vapor de agua y SO <sub>2</sub> . Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . Catalizador H-Ag130-Ni130-MOR.....	223
Figura 6.46. Actividad catalítica en presencia de vapor de agua y SO <sub>2</sub> . Condiciones de operación: NO=1000 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . Catalizador H-Ca130-Ni130-MOR. ....	223
Figura 6.47. Actividad catalítica empleando mezclas de NO y N <sub>2</sub> O. Condiciones de operación: NO=500 ppm; N <sub>2</sub> O=250 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . Catalizador H-Ag130-Co130-MOR. ....	226
Figura 6.48. Actividad catalítica empleando mezclas de NO y N <sub>2</sub> O. Condiciones de operación: NO=500 ppm; N <sub>2</sub> O=250 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%;	

He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . Catalizador H-Ag130-Ni130-MOR.....	226
Figura 6.49. Actividad catalítica empleando mezclas de NO y N <sub>2</sub> O. Condiciones de operación: NO=500 ppm; N <sub>2</sub> O=250 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . Catalizador H-Ag130-Co130-MOR .....	227
Figura 6.50. Actividad catalítica empleando mezclas de NO y N <sub>2</sub> O. Condiciones de operación: NO=500 ppm; N <sub>2</sub> O=250 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . Catalizador H-Ag130-Co130-MOR .....	227
Figura 6.51. Actividad catalítica empleando mezclas de NO y N <sub>2</sub> O. Condiciones de operación: NO=500 ppm; N <sub>2</sub> O=250 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . Catalizador H-Ag130-Ni130-MOR.....	228
Figura 6.52. Actividad catalítica empleando mezclas de NO y N <sub>2</sub> O. Actividad en la reducción catalítica de NO + N <sub>2</sub> O. Rendimiento de N <sub>2</sub> O a N <sub>2</sub> . Condiciones de operación: NO=500 ppm; N <sub>2</sub> O=250 ppm; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =1000 ppm; O <sub>2</sub> =5%; He=balance. Caudal=125 ml./min. GHSV=15000 h <sup>-1</sup> . Catalizador H-Ag130-Ni130-MOR.....	228
Figura 6.53. Estado actual de la investigación en la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.....	231